

CE

12 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81810505.8 51 Int. Cl.³: C 07 D 239/30
22 Anmeldetag: 17.12.81 A 01 N 25/32, C 07 D 405/10

| | |
|--|---|
| 30 Priorität: 23.12.80 CH 9522/80 08.04.81 CH 2363/81 | 71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG Patentabteilung Postfach CH-4002 Basel(CH) |
| 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.07.82 Patentblatt 82/27 | 72 Erfinder: Burdeska, Kurt, Dr. Paracelsusstrasse 64 CH-4058 Basel(CH) |
| 84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL | 72 Erfinder: Kabas, Guglielmo, Dr. Im Egg 36 CH-4147 Aesch(CH) |
| | 72 Erfinder: Brunner, Hans-Georg, Dr. Wannenstrasse 14 CH-4415 Lausen(CH) |
| | 72 Erfinder: Föry, Werner, Dr. Benkenstrasse 65 CH-4054 Basel(CH) |

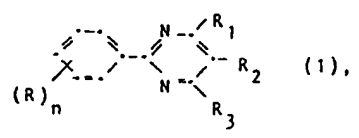
54 Verwendung von Phenylpyrimidinen als Gegenmittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor durch Herbizide verursachte phytotoxische Schäden.

57 Phenylpyrimidine der unten definierten Formel I eignen sich als Gegenmittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden. Man gibt diese Gegenmittel zusammen mit den Herbiziden oder auch unabhängig davon auf die Pflanzen, in den Boden, in dem die Kulturen wachsen oder man behandelt die Samen mit dem Gegenmittel. Als Herbizide kommen solche der Klassen Halogenacetanilide, Halogenacetamide, Thiolcarbamate, Carbamate, Nitroanilide, Triazine, Phenylharnstoffe, Halogenessigsäuren, Phenoxy- und Pyridyloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, Benzoesäurederivate etc. in Frage. Die Phenylpyrimidine entsprechen der Formel I

Oxycarbonylrest, eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfamoyl- oder Ketalgruppe, den Diäthylphosphorsäurerest oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest,

R₁ und R₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Cyan, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, aminogruppe, eine aliphatische Oxy- oder Mercapto- oder Carbonylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,

R₂ Wasserstoff, Halogen sowie einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest und n eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten.



warin
R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, ein gegebenenfalls substituiertes aliphatisches Oxy- oder Mercapto- oder

EP 0 055 693 A1

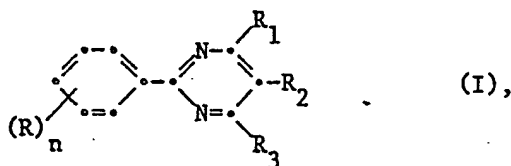
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

5-13224/1+3/+

Verwendung von Phenylpyrimidinen als Gegenmittel zum Schützen von
Kulturpflanzen vor durch Herbizide verursachte phytotoxische Schäden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden. Dabei werden Phenylpyrimidine der untenstehenden Formel I gleichzeitig oder in kurzer Folge mit dem Herbizid den Kulturpflanzungen appliziert oder es wird ein Mittel, welches neben dem Herbizid noch ein Phenylpyrimidin der Formel I enthält, angewendet. Die Erfindung betrifft auch die Mittel, welche Phenylpyrimidine der Formel I enthalten.

Die Phenylpyrimidine entsprechen der Formel I




worin

n eine Zahl von 1 bis 5

R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, ein gegebenenfalls substituierter aliphatischer Oxy- oder Mercapto- oder Oxycarbonylrest, eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfamoyl- oder Ketalgruppe, den Diäthylphosphorsäurerest oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest, R₁ und R₂ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Cyan, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Iminogruppe, eine aliphatische Oxy- oder Mercapto- oder Carbonylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,

R_2 Wasserstoff, Halogen sowie einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinylrest bedeuten.

Spezifisch bedeuten dabei

R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, $-XR_5$, $-NR_6R_7$, $-CO-A$, $-CS-NR_6R_7$, $-SO_2-NR_6R_7$, $C(OR_4)_2-R_4$, , $-PO(OR_4)_2$, $-SO_3H$, $-N=CR_8R_9$, eine

unsubstituierte oder durch Halogen, $-XR_5$, $-NR_6R_7$, $-PO(OR_4)_2$, $-CO-A$ oder Cyan substituierte C_1-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder $-XR_4$ substituierte C_2-C_6 -Alkenyl-, C_3-C_6 -Cycloalkyl- oder C_2-C_6 -Alkinylgruppe,

R_1 und R_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, Cyan, $-CO-A$, $-NR_6R_7$, $-XR_5$ oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Nitro oder $-XR_5$ substituiertes Phenyl,

R_2 Wasserstoff, Halogen, unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Nitro oder $-XR_5$ substituiertes Phenyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder $-XR_5$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Cycloalkyl-, C_2-C_6 -Alkenyl- oder C_2-C_6 -Alkinylgruppe,

R_4 Wasserstoff, eine unsubstituierte oder durch Halogen, $-CO-A$, Hydroxy, C_1-C_6 -Alkoxy oder $-NR_6R_7$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Alkenyl- oder C_2-C_6 -Alkinylgruppe,

R_5 dasselbe wie R_4 , ausserdem C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkenylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkinylcarbonyl,

R_6 und R_7 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder durch $-CO-A$ substituiertes C_1-C_6 Alkyl, oder einer der Reste R_6 und R_7 bedeutet eine Gruppe $-COA$ oder $-OR_4$ oder

R_6 und R_7 zusammen eine 4- bis 6-gliedrige Alkylenkette, die durch Sauerstoff, Schwefel, eine Imino- oder C_1-C_4 -Alkylaminogruppe unterbrochen sein kann,

B eine verzweigte oder unverzweigte C_1-C_6 -Alkylenkette und

X Sauerstoff, Schwefel, $-SO-$ oder $-SO_2-$ bedeuten,

- 3 -

A die gleiche Bedeutung wie R_4 hat oder für $-OR_4$ oder $-NR_6R_7$ steht,
 R_8 unsubstituiertes oder durch C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes C_1-C_6 Alkyl,
 R_9 Wasserstoff oder dasselbe wie R_8 oder
 R_8 und R_9 zusammen eine 4-5-gliedrige Alkylenkette bedeuten.

Der Ausdruck Alkyl allein oder als Teil eines Substituenten umfasst verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen, welche die angegebene Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele sind Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, sowie die höheren Homologen Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl samt ihren Isomeren. Entsprechend können die Alkenyl- und Alkynylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl.

Die Phenylpyrimidine der Formel I eignen sich hervorragend, Kulturpflanzen wie Kulturhirse, Reis, Mais, Getreidearten (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja etc. vor dem Angriff von pflanzenaggressiven Agrarchemikalien, insbesondere von Herbiziden verschiedenster Stoffklassen, wie Triazinen, Phenylharnstoffderivaten, Carbamaten, Thiolcarbamaten, Halogenacetaniliden, Halogenphenoxyessigsäureestern, substituierte Phenoxyphenoxyessigsäureestern und -propionsäureestern, substituierten Pyridinoxyphenoxy-essigsäureestern und -propionsäureestern, Benzoessäurederivaten usw. zu schützen, sofern diese nicht oder nicht genügend selektiv wirken, also neben den zu bekämpfenden Unkräutern auch die Kulturpflanzen mehr oder weniger schädigen. Die Erfindung betrifft auch Mittel, welche diese Phenylpyrimidine der Formel I zusammen mit Herbiziden enthalten.

Unter den Verbindungen der Formel I haben sich vor allem diejenigen bewährt, in denen

n eine Zahl von 1 bis 5

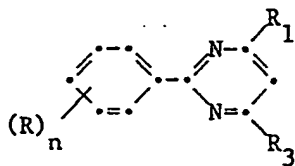
R Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro oder Hydroxyl, eine C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_6 Alkoxy- oder C_1-C_6 -Alkylthiogruppe, die unsubstituiert oder

durch Halogen, C_1-C_6 -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxyalkyl, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_1-C_6 Alkylcarbonyloxy, C_1-C_6 -Alkoxycarbonyl, C_2-C_6 -Alkenyl- oder -Alkinylcarbonyl, $Di(C_1-C_6)$ alkylamino, C_1-C_6 Alkylendioxy, Phosphonyl- oder C_1-C_6 Alkylphosphonyl substituiert ist; eine C_2-C_6 -Alkenyl- oder C_2-C_6 -Alkenyloxygruppe der Formyl- oder Carboxylrest; eine Carbonyl- oder Carbonyloxygruppe, die durch C_1-C_6 Alkyl, C_1-C_6 Alkoxy, C_2-C_6 Alkenyl, C_2-C_6 Alkinyl, Amino, $Di(C_1-C_6)$ di-alkylamino oder einen über das Stickstoffatom gebundenen 5-6-gliedrigen, gesättigten Heterocyclus substituiert ist; eine Aminogruppe die unsubstituiert oder durch C_1-C_6 Alkyl, C_1-C_6 Alkoxy, C_1-C_6 Alkylcarbonyl substituiert ist; ein Ureidorest, der unsubstituiert oder durch C_1-C_6 Alkyl oder durch C_1-C_6 Alkoxy substituiert ist,

R_1 und R_3 unabhängig voneinander Halogen, Cyan, Hydroxy, einen C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_6 Alkoxy- oder C_1-C_6 Alkylthiorest, der unsubstituiert oder durch Halogen, C_1-C_6 Alkoxy substituiert sein kann, einen C_2-C_6 Alkenyl- oder einen C_2-C_6 Alkinylrest, oder C_3-C_6 Cycloalkylrest, eine Amino-, C_1-C_6 Alkylimino- oder $Di(C_1-C_6)$ Alkylamino-Gruppe, einen über das Stickstoffatom gebundenen 5-6-gliedrigen gesättigten Heterocyclus, Phenyl oder Phenoxy,

R_2 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 Alkyl, Phenyl oder Formyl bedeuten.

Als besonders geeignete Gegenmittel haben sich die Phenylpyrimidine der Formel Ib erwiesen



(Ib)

worin n , R , R_1 und R_3 den oben gegebenen allgemeinen und vor allem restriktiveren Bedeutungen entsprechen.

Wichtig sind diejenigen Verbindungen, in denen n eine Zahl von 1-3, R Wasserstoff, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Mercapto, eine C_1-C_6 Alkyl-, C_1-C_6 Alkoxy oder C_1-C_6 Alkylthiogruppe, die unsubstituiert oder

- 5 -

Halogen oder C_1-C_6 Alkoxy substituiert ist, eine C_2-C_6 Alkenyl-, C_2-C_6 Alkynyl oder C_3-C_6 Cycloalkylgruppe, der Phenyl, Carboxyl oder Formylrest oder Aminorest, Carbamoylrest, eine C_1-C_6 Alkyl-carbonyl-, C_1-C_6 Alkylamino-, $Di(C_1-C_6 \text{ Alkyl})amino$ -, $Di(C_1-C_6 \text{ Alkyl})carbamoyl$ gruppe, oder zwei benachbarte Reste R bilden eine C_1-C_6 Alkylendioxygruppe,

R_1 und R_3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, C_1-C_6 Alkyl, C_1-C_6 Alkoxy,

unter diesen wiederum wirkten diejenigen am besten, in denen R_1 und R_3 je ein Halogenatom, insbesondere Chlor und-worin sich R in der meta- oder para-Stellung in Bezug auf den Pyrimidinring befinden.

Als Gegenmittel oder Antidote sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizides auf die Kulturpflanze spezifisch zu antagonisieren, d.h. die Kulturpflanze zu schützen, ohne dabei die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter merklich zu beeinflussen. Dabei kann ein solches Gegenmittel, auch Safener genannt, je nach seinen Eigenschaften; zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) oder vor der Saat in die Saatsfurchen oder als Tankmischung zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen verwendet werden.

So beschreibt die GB-PS 1'277'557 die Behandlung von Samen bzw. Sprösslingen von Weizen und Hirse mit gewissen Oxamsäureestern und Amiden vor dem Angriff durch N-Methoxymethyl-2',6'-diäthyl-chlor-acetanilid (Alachlor). In andere Literaturstellen (DE-OS 1'952'910, DE-OS 2'245'471, FR-PS 2'021'611) werden Gegenmittel zur Behandlung von Getreide, Mais- und Reis-Samen zum Schutz gegen den Angriff herbizider Thiolcarbamate vorgeschlagen. In der DE-PS 1'576'676 und der US-PS 3'131'509 werden Hydroxy-amino-acetanilide und Hydantoine für den Schutz von Getreidesamen gegenüber Carbamaten wie IPC, CIPC etc. vorgeschlagen. In der weiteren Entwicklung haben sich alle diese Präparate jedoch als ungenügend erwiesen.

Ueberraschenderweise besitzen Phenylpyrimidine der Formel I die Eigenschaft, Kulturpflanzen vor dem Angriff pflanzenaggressiver Agrarchemikalien zu schützen, insbesondere vor Herbiziden der verschiedensten Stoffklassen, wie beispielsweise Chloracetanilide, Chloracetamide, Carbamate und Thiocarbamate, Diphenyläther und Nitrodiphenyläther, Benzoessäurederivate, Triazine und Triazinone, Phenylharnstoffe, Nitroaniline, Oxdiazolone, Pyridyloxyphenoxyderivate, Phosphate und Pyrazole, sofern diese nicht oder ungenügend kulturen-tolerant sind.

Vorzugsweise werden die Herbizide der Klassen Chloracetanilide, Chloracetamide, Thiocarbamate, Phosphate durch die erfindungsgemässen Phenylpyrimidine geschützt.

Ein solches Gegenmittel oder Antidote der Formel I kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder nach der Saat in den Erdboden gegeben werden oder aber für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanze oder des Saatgutes mit dem Antidote kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation der phytotoxischen Chemikalie erfolgen. Sie kann jedoch auch gleichzeitig durchgeführt werden (Tankmischung). Vorauflauf-Behandlung schliesst sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat (ppi = "pre plant incorporation") als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Die Aufwandmengen des Antidotes im Verhältnis zum Herbizid richten sich weitgehend nach der Anwendungsart. Sofern eine Feldbehandlung vorgenommen wird, entweder als Tankmischung oder bei getrennter Applikation von Herbizid und Gegenmittel, verhalten sich die Mengen von Gegenmittel zu Herbizid in der Regel wie 1:100 bis 10:1, bevorzugt wird jedoch der Bereich 1:5 bis 8:1, besonders 1:1.

Bei Samenbeizung und ähnlich gezielten Schutzmassnahmen werden jedoch weit geringere Mengen Gegenmittel im Vergleich mit den z.B. später pro Hektar Anbaufläche verwendeten Herbizidmengen benötigt. Bei der Samenbeizung werden üblicherweise pro kg Samen 0,1-10 g Gegenmittel benötigt, die bevorzugte Menge liegt zwischen 1 und 2 Gramm. Falls das Gegenmittel kurz vor der Aussaat durch Samenquellung appliziert werden soll, werden z.B. Gegenmittel-Lösungen, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1-10 000 ppm enthalten, bevorzugt 100-1000 ppm, verwendet.

In der Regel folgen sich protektive Massnahmen wie Samenbeizung mit einem Gegenmittel der Formel I und mögliche spätere Feldbehandlung mit Agrarchemikalien in zeitlich grösserem Abstand. Vorbehandeltes Saat- und Pflanzengut kann später in Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwirtschaft mit unterschiedlichen Chemikalien in Berührung kommen. Die Erfindung bezieht sich daher auch auf kulturpflanzenprotektive Mittel, die als Wirkstoff ein Gegenmittel der Formel I zusammen mit üblichen Trägerstoffen enthalten. Solche Mittel können gegebenenfalls zusätzlich mit jenen Agrarchemikalien gemischt sein, vor deren Einfluss die Kulturpflanze geschützt werden soll, z.B. mit einem Herbizid.

Als Kulturpflanzen gelten im Rahmen vorliegender Erfindung alle Pflanzen, die in irgendeiner Form Ertragsstoffe produzieren (Samen, Wurzeln, Stengel, Knollen, Blätter, Blüten, Inhaltsstoffe wie Öle, Zucker, Stärke, Eiweiss etc.) und zu diesem Zweck angebaut und geheckt werden. Zu diesen Pflanzen gehören beispielsweise sämtliche Getreidearten, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, daneben vor allem Reis, Kulturhirse, Mais, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Soja, Bohnen, Erbsen.

Das Gegenmittel soll überall dort eingesetzt werden, wo eine Kulturpflanze vor der Phytotoxizität einer Chemikalie geschützt werden soll.

Als Herbizide, vor deren Wirkung es die Kulturpflanzen zu schützen gilt, seien beispielsweise folgende genannt:

Chloracetanilide: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid ("Propalochlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-o-toluidid ("Metolachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid ("Butachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid ("Acetochlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-propoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxyäthyl)acetanilid ("Dimethachlor"), 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acetanilid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(3,5-dimethyl-pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid ("Metazolachlor"), 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-butoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, 2-Chlor-2'-trimethylsilyl-N-(butoxymethyl)acetanilid, 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid ("Alachlor") und 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(äthoxycarbonylmethyl)acetanilid.

Chloracetamide: N-[1-Isopropyl-2-methylpropen-1-yl-(1)]-N-(2'-methoxyäthyl)-chloracetamid.

Carbamate und Thiocarbamate: N(3',4'-Dichlorphenyl)-propionanilid ("propanil"), S-4-Chlorbenzyl-diäthyl-thiocarbamat ("Thiobencarb"), S-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat ("Molinate"), S-Aethyl-dipropylthiocarbamat ("EPTC"), N,N-di-sec. Butyl-S-benzyl-thiocarbamat (Drepanon), S-(2,3-Dichlorallyl)-di-isopropylthiocarbamat und S(2,3,3-Trichlorallyl)-di-isopropylthiocarbamat ("Di- und Tri-allate"), 1-(Propylthiocarbonyl)-decahydro-chinaldin, S-4-Benzyl-diäthylthiocarbamat sowie entsprechende Sulfinylcarbamate.

Diphenyläther und Nitrodiphenyläther: 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyl-äther ("Nitrofen"), 2-Chlor-1-(3'-äthoxy-4'-nitrophenoxy)-4-trifluormethyl-benzol ("Oxyfluorfen"), 2',4'-Dichlorphenyl-3-methoxy-4-nitrophenyl-äther ("Chlormethoxinyl"), 2-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]propionsäure-methylester, N-(2'-Methoxyäthyl)-2-[5'-(2''-chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäureamid.

Benzoessäurederivate: Methyl-5-(2',4'-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat ("Bifenox"), 5-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-2-nitrobenzoessäure ("Acifluorfen"), 2,6-Dichlorbenzonitril ("Dichlobenil").

Triazine und Triazinone: 2,4-Bis(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Prometryn"), 2,4-bis(äthylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Simetryn"), 2-(1',2'-Dimethylpropylamino)-4-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin ("Dimethametryn"), 4-Amino-6-tert.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on ("Metribuzin").

Phenylharnstoffe: N-(3'-Isopropylphenyl)-N',N'-dimethyl-harnstoff ("Isoproturon"), N-(3',4'-Dimethylbenzyl)-N'-4-tolyl-harnstoff ("Dimuron"), N-(3'-Chlor-4'-isopropylphenyl)-N',N'-(3-methyl-pentamethylen-1,5-yl)-harnstoff.

Nitroaniline: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin ("Trifluralin"), N-(1'-Äthylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin ("Pendimethalin").

Oxadiazolone: 5-tert.-Butyl-3-(2',4'-dichlor-5'-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-on ("Oxdiazon").

Pyridyloxyphenoxyderivate: 2-[4'-(3'',5''-Dichlorpyridyl-2''-oxy)phenoxy]-propionsäure-(2-propinyl)ester.

Phosphate: S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropyl-phosphorodithioat ("Piperophos").

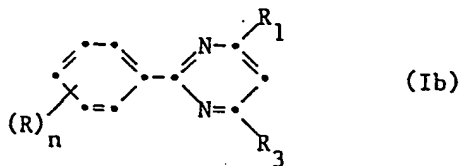
Pyrazole: 1,3-Dimethyl-4-(2',4'-dichlorbenzoyl)-5-(4'-tolylsulfonyloxy)-pyrazol.

Das als Gegenmittel wirkende Phenylpyrimidin der Formel I kann wahlweise vor oder nach Applikation der Agrarchemikalie oder auch gleichzeitig mit der Agrarchemikalie angewendet werden.

Viele erfindungsgemässe Phenylpyrimidine sind neu, andere sind bekannte Verbindungen. Phenylpyrimidine werden als Zwischenprodukte in der Farbstoffherstellung benutzt, siehe z.B. Brit. Pat. 1 502 912 oder die publizierten Europäischen Patentanmeldungen No. 20 298 und 31 796. Man trifft sie ebenfalls als Zwischenprodukte von pharmakologisch aktiven Verbindungen, s. J. Med. Chem. 1978 (21), p. 123-126 oder sonst in der chemischen Literatur Bull. Soc. Chem. Jap. 44 (8), p.2182-5 (1971).

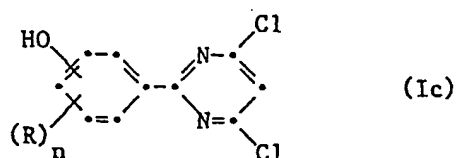
Bekannt sind 2-Phenyl-4,6-dichloro- und 4,6-difluoro-pyrimidin, ferner die 2-Phenyl-4,6-Dichlorpyrimidine, die in der 4-Stellung des Phenylringes durch Chlor, C_1-C_2 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy oder eine Gruppe $-CCl_3$, $-CH_2Br$, $-COOH$ oder $-CH_2 PO(OC_2H_5)$ substituiert sind, ferner diejenigen, welche in der 3-Stellung des Phenylringes durch Methyl, Methoxy, Chlor, Fluor, Nitro, Amino, CCl_3 oder $COOH$ substituiert sind sowie diejenigen, die in der 3- und 4-Stellung durch die Paare 3,4-Dichlor-4-methyl-3-nitro-, 3-Chlor-4-methyl und 4-Aethoxy-3-nitro substituiert sind.

Neu sind die Phenylpyrimidine der Formel Ib, worin R_1 und R_2 Halogen bedeuten, mit Ausnahme der oben erwähnten Verbindungen. Die neuen Verbindungen können in folgende Untergruppen eingeteilt werden:

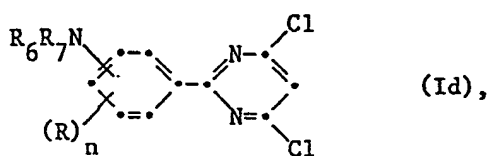


worin R_1 Fluor, Brom oder Jod, R_2 Fluor, Chlor, Brom oder Jod bedeuten während n und R den unter Formel I gegebenen Bedeutungen entsprechen, wobei R nicht Wasserstoff sein darf, wenn R_1 und R_3 Fluor bedeuten.

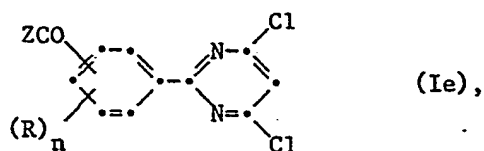
- 11 -



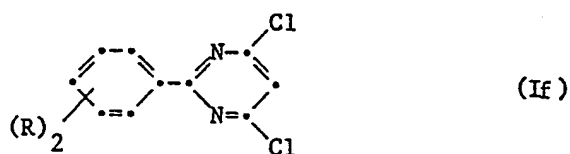
worin n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet und R der unter Formel I gegebenen Bedeutung entspricht,



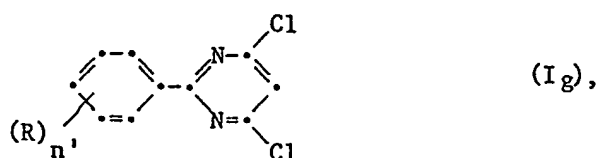
worin R, R₆ und R₇ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,



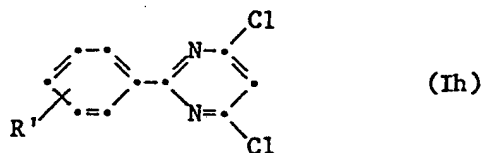
worin Z einen Rest R₅, NR₇R₈, OR₄ falls R₄ nicht Wasserstoff bedeutet, darstellt und R, R₄, R₅, R₇ und R₈ die unter Formel I gegebene Bedeutung haben und n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,



worin die R unabhängig voneinander die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, mit Ausnahme von Wasserstoff und der Paare para meta Dichlor, para Chlor/meta Methyl, para Methyl/meta Nitro und para Aethoxy/meta Nitro.



worin R die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat mit Ausnahme von Wasserstoff, und n eine Zahl von 3-5 bedeutet.



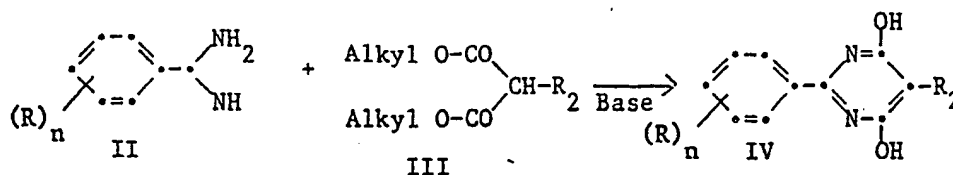
worin R' Fluor in der ortho- oder para-Position zum Pyrimidylrest, Chlor, in der ortho-Stellung zum Pyrimidylrest, Brom, Jod, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Difluorchlormethyl, Cyan oder einen Rest $-\text{OR}'_5$, $-\text{SR}_5$, $-\text{SOR}_5$, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{COA}$, $-\text{SCNR}_6\text{R}_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{C}(\text{OR}_4)_2\text{R}_4$, $-\text{CR}_4$, $\text{PO}(\text{OR}_4)_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}=\text{CR}_8\text{R}_9$, eine unsubstituierte



$\text{C}_3\text{-C}_6$ Alkyl- oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ Cycloalkylgruppe oder eine durch $-\text{XR}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{PO}(\text{OR}_4)_2\text{-COA}$ oder Cyan substituierte $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl- oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkylgruppe oder eine durch Halogen, $\text{PO}(\text{OR}_5)_2$ substituierte $\text{C}_1\text{-C}_6$ Alkyl oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ Cycloalkylgruppe eine unsubstituierte oder durch Halogen oder XR_5 substituierte $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenyl-, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkenyl- oder $\text{C}_2\text{-C}_6$ Alkynylgruppe, worin R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , A und B die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, während R_5' eine unsubstituierte $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenyl-, oder $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkynylgruppe, oder eine durch Halogen, $-\text{CO-A}$, Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkenylthio oder $-\text{NR}_6\text{R}_7$ substituierte $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl-, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenylgruppe, oder eine $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylcarbonyl-, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkenylcarbonyl- oder eine $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkynylcarbonylgruppe bedeutet.

Die Phenylpyrimidine der Formel I können durch bekannte Synthesewege hergestellt werden. Der 2-Phenylpyrimidinring wird z.B. durch Kondensation eines Phenylamidins mit einem Malonsäurederivat hergestellt.

Die erfindungsgemässen 2-Phenylpyrimidine werden dadurch erhalten, dass man in alkoholisch-basischer Lösung ein Phenylamin mit einem Malonsäuredialkylester kondensiert



und dann gewünschtenfalls am erhaltenen 2-Phenyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin der Formel IV die Hydroxylgruppen mittels Halogenierungsmitteln (Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid, Sulfurylchlorid, Bromsuccinimid etc.) durch Halogenatome und auch diese gewünschtenfalls durch weitere Reste R_1 und R_3 ersetzt.

Falls R_2 Wasserstoff bedeutet, kann dieses ersetzt werden z.B. durch Einwirkenlassen von Chlor oder Brom in einem polaren Lösungsmittel wie z.B. Eisessig.

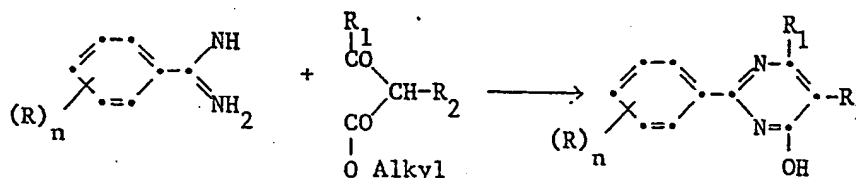
Die Halogenatome in den Positionen 4, 5 und 6 des Pyrimidinringes wiederum lassen sich ihrerseits in bekannter Weise durch Alkohole, Mercaptane oder Amine ersetzen.

Siehe dazu. z.B. J. Chem. Soc. 1965, S. 5467-5473,

J.prakt. Chem. 312 (1970), S. 494-506.

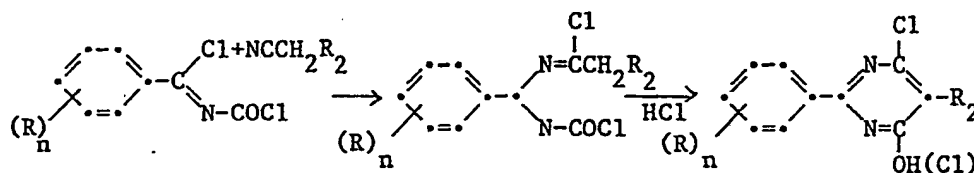
J.chem. Soc. Perkin Trans 1 1977, S. 2285-6.

Phenylpyrimidine, in denen R_1 einen Alkyl- oder Phenylrest bedeuten soll, werden beispielsweise durch Kondensation eines Phenylamidins mit einem Alkylester einer Acetessigsäure erhalten.



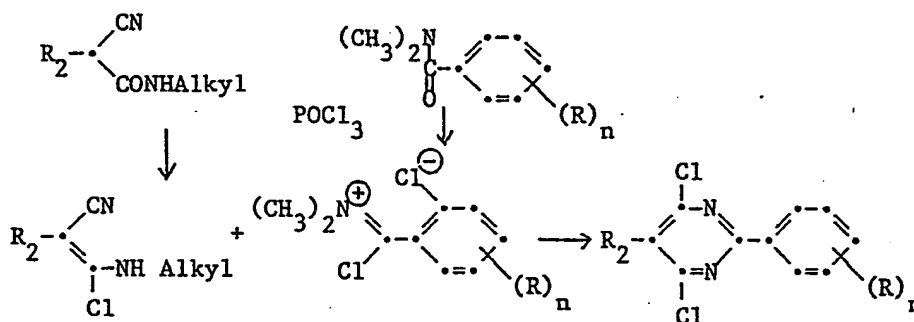
Auch hier kann die -OH Gruppe dann in bekannter Weise durch ein Halogenatom und dieses weiter durch einen Alkohol, Thiol oder ein Amin ersetzt werden.

Ferner gelingt es z.B. auch 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin und 2-Phenyl-4-chlor-6-hydroxypyrimidine herzustellen durch Umsetzung von Chlorbenzyliden-carbamoyl-chloride mit einem aliphatischen Nitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff



Siehe dazu Bull. Soc. Chem. Japan 44 (1971), S. 2182-2185.

2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin lässt sich beispielsweise gemäss Ang. Chemie 89 (1977), S. 816-817 beispielsweise durch Kondensation von einem N-Phenylcyanamid und einem N,N-Dialkylamid in POCl_3 bei 100° erhalten.



In den obigen Formeln haben R, R_2 und n die in Formel I gegebene Bedeutung.

Die Synthese solcher Verbindungen oder der Austausch von Resten R_1 , R_2 und R_3 durch andere in der Definition gegebene Substituenten, sind an sich bekannte Vorgänge. Für die Herstellung dieser Verbindungen verweisen wir auf die Beispiele oder auf die Fachliteratur. Siehe dazu auch "The Chemistry of Heterocyclic compounds" 16 Interscience Publishers, New York 1962 Seiten 119 ff.

Die Verbindungen der Formel I können für sich allein oder zusammen mit den zu antagonisierenden Wirkstoffen verwendet werden.

Dabei werden Verbindungen der Formel I in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentrat, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, auch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

Die Formulierungen, d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C_8 bis C_{12} , wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Aether und Ester, wie Aethanol, Aethylenglykol, Aethylenglykolmonomethyl- oder äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kiesel-

säure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen wie wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} - C_{22}), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methyl-aurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hier-

her gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Aethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate, wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Aethylenoxid-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Aethylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Aethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Aethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanoole, Ricinussölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxyaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u.a. in folgenden Publikationen beschrieben:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC
Publishing Corp., Ringwood, New Jersey, 1979.

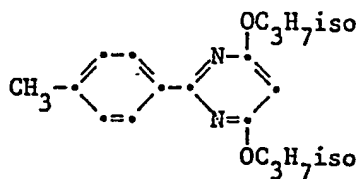
Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents",
Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Die pestiziden Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff der Formel I, 1 bis 99% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25%, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel, sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

In den nachfolgenden Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Prozente und Angaben von "Teilen" beziehen sich auf das Gewicht.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1: 2-para-Tolyl-4,6-bis-isopropoxy-pyrimidin

Verbindung No. 10

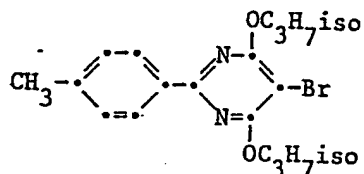
(a) Man löst 21,16 g Natrium in wasserfreiem Isopropanol. In die entstandene Lösung trägt man danach bei 60-65°C innerhalb von 15 Minuten 95,64 g 4,6-Dichlor-2-para-tolyl-pyrimidin ein. Das Gemisch wird anschliessend zum Sieden erhitzt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 Stunden am Rückfluss weitergekocht. Dann wird der überschüssige Isopropanol abdestilliert und das zurückbleibende Oel in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformschicht wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Man erhält so 112 g 2-para-Tolyl-4,6-bis-isopropoxy-pyrimidin als gelbliches Oel, welches man zwecks Reinigung am Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt beträgt 123°C/5.332 Pascal.

Das als Ausgangsprodukt benötigte 2-para-Tolyl-4,6-dichlor-pyrimidin wird auf folgende Weise hergestellt:

b) 102,3 g p-Tolylamidinhydrochlorid und 99,3 g Malonsäurediäthylester werden in 520 ml wasserfreiem Äthanol angeschlämmt. Unter gutem Rühren und Kühlung lässt man nun 323,7 g einer 30%igen Natriummethylatlösung einfließen. Danach wird zum Rückfluss erhitzt und 4 bis 5 Stunden am Rückfluss gerührt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird der Rückstand in 1000 ml Wasser aufgenommen, auf 80°C erhitzt und die etwas trübe Lösung über Kieselsäure filtriert. Nach dem Abkühlen wird mit 15%iger Salzsäure angesäuert. Der dicke Kristallbrei wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Man erhält 100-110 g 2-para-Tolyl-4,6-Dihydroxypyrimidin, Schmelzpunkt 314°C (Zersetzung).

(c) 72,6 g der Dihydroxy-Verbindung werden mit 72,6 g N,N-Dimethylanilin und 363 g Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt und eine Stunde am Rückfluss gerührt. Nach Abdestillation des überschüssigen Phosphoroxychlorids wird das zurückbleibende Produkt, zur Entfernung des noch anhaftenden Phosphoroxychlorids, mit Eiswasser behandelt, danach mit Eiswasser fein gemahlen, abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und bei 40-50°C im Vakuum getrocknet. Man erhält so 85,9 g 2-para-Tolyl-4,6-dichloro-pyrimidin vom Schmelzpunkt 86-87°C.

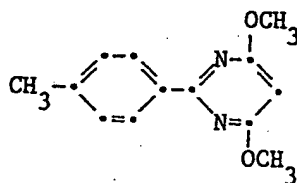
Beispiel 2: 2-para-Tolyl-4,6-bis-isopropyloxy-5-brom-pyrimidin



Verbindung No. 37

Man erhitzt 111,7 g 4,6-Di-isopropyloxy-2-para-tolyl-pyrimidin und 450 ml Tetrachlorkohlenstoff auf 70-75°C. In die entstandene Lösung gibt man 0,5 g Dibenzoylperoxid und anschliessend innerhalb von 45 Minuten ein Gemisch von 1 g Azoisobutyronitril und 70,8 g N-Bromsuccinimid. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Succinimid wird dann abfiltriert und der überschüssige Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Man erhält 141 g Titelprodukt, welches nach Behandlung mit Methanol zwecks Reinigung, einen Schmelzpunkt von 74-75°C aufweist.

Beispiel 3: 2-para-Tolyl-4,6-dimethoxy-pyrimidin

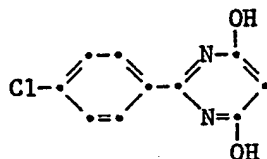


Verbindung No. 31

156,1 g einer 30,5%igen Natriummethylatlösung werden mit 700 ml wasserfreiem Methanol verrührt. In die Lösung werden nun innerhalb von 10 Minuten unter leichter Kühlung 95,64 g 2-para-Tolyl-4,6-dichloro-pyrimidin eingetragen. Danach wird auf Rückfluss erhitzt

und 4 Stunden am Sieden gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Produkt in 1000 ml Wasser eingetragen. Zur Entfernung des entstandenen Natriumchlorids wird mit Wasser fein gemahlen. Danach abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält so 90,4 g Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 61-62°C.

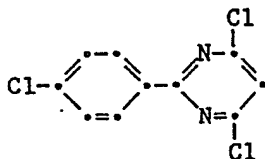
Beispiel 4: 2-para-Chlorphenyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin



Verbindung No. 196

Zu einer Suspension von 38,2 g 4-Chlorbenzylamidin-Hydrochlorid und 33,6 g Malonsäurediäthylester in 175 ml Methanol gibt man innerhalb 10 Minuten 108 g 30%ige Natriummethylat/Methanol-Lösung und kocht anschliessend das Ganze während 5 Stunden am Rückfluss. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in 1000 ml heissem Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird dann auf pH 1 angesäuert, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält so 44 g 2-para-Chlorphenyl-4,6-dihydroxypyrimidin mit einem Schmelzpunkt von 333°C (Zersetzung).

Beispiel 5: 2-para-Chlorphenyl-4,6-dichlor-pyrimidin

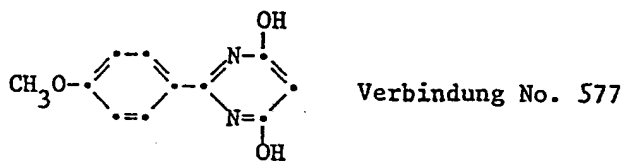


Verbindung No. 53

Zu 22 ml N,N-Dimethylanilin tropft man bei Raumtemperatur 50 ml Phosphoroxychlorid (POCl_3), dann werden unter Kühlung, so dass die Temperatur unterhalb 40°C bleibt, 22,3 g 2-para-Chlorphenyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin portionenweise zugegeben und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, nachher noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend am Rotationsverdampfer ein-

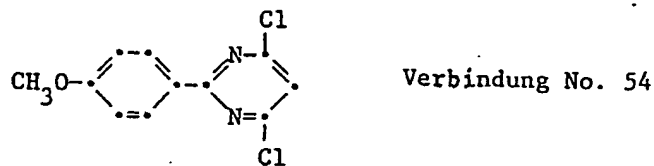
geengt und der Rückstand mit 500 ml Wasser zerrieben. Das Produkt wird abgenutscht, in Methylenchlorid gelöst, mit Bleicherde behandelt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand kristallisiert und ergibt 16,2 g 2-para-Chlorphenyl-4,6-dichlorpyrimidin mit Schmelzpunkt 119-120°C. Eine bei 80°/0,02 mbar sublimierte Probe schmilzt bei 120-121°C.

Beispiel 6: 2-para Methoxyphenyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin



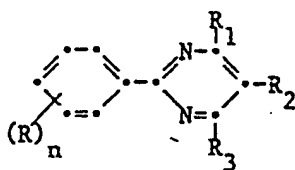
Zu einer Suspension von 112 g para-Methoxybenzamidin-Hydrochlorid und 101 g Malonsäurediäthylester in 520 ml Aethanol werden innerhalb von 10 Minuten 338 g 30%ige Natriummethylat/Methanol-Lösung gegeben und das Ganze anschliessend während 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand in 1000 ml 80°C warmem Wasser gelöst. Man filtriert und säuert das Filtrat bis pH 1 an. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält so 109,8 g 2-para-Methoxyphenyl-4,6-dihydroxypyrimidin mit einem Schmelzpunkt von 318°C (Zersetzung).

Beispiel 7: 2-para Methoxyphenyl-4,6-dichlor-pyrimidin


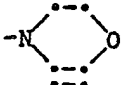
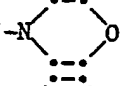


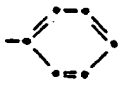
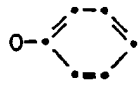



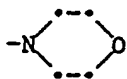
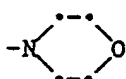
Zu 54,5 g 2-para-Methoxyphenyl-4,6-dihydroxy-pyrimidin tropft man unter Kühlen, so dass die Reaktionstemperatur 45°C nicht überschreitet, innerhalb 30 Minuten 126 ml Phosphoroxychlorid (POCl_3) und anschliessend 57 ml N,N-Dimethylanilin. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend während 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann noch 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand in 2 l Eis/Wasser zerrieben. Das feste Produkt wird abgenutscht, in 1,5 l Methylenchlorid gelöst, mit Bleicherde behandelt und getrocknet. Nach dem Filtrieren und Einengen der Methylenchlorid-Lösung erhält man einen Rückstand, der sich aus Aethanol umkristallisieren lässt. Man erhält so 51 g kristallines 2-para-Methoxyphenyl-4,6-dichlor-pyrimidin vom Schmelzpunkt 127-128°C.

In analoger Weise zu diesen Beispielen werden folgende Verbindungen hergestellt:



| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|-------------------|-----------------|-----------------|--|--|
| 1 | (H) ₅ | Cl | H | Cl | Smp. 95-96° |
| 2 | 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 86-87° |
| 3 | 4-CH ₃ | Cl | CH ₃ | Cl | Smp. 153-154° |
| 4 | 4-CH ₃ | Cl | | Cl | Smp. 132-133° |
| 5 | (H) ₅ | Cl | H | CH ₃ | Smp. 71-72° |
| 6 | 4-CH ₃ | Cl | H | CH ₃ | Smp. 103-104° |
| 7 | 4-CH ₃ | Cl | H | OH | Smp. 229-234° |
| 8 | 4-CH ₃ | Cl | H | OCH ₃ | Smp. 92-93° |
| 9 | 4-CH ₃ | Cl | CH ₃ | OCH ₃ | Smp. 143-144° |
| 10 | 4-CH ₃ | Cl | H | OC ₃ H ₇ iso | Smp. 55-57° |
| 11 | 4-CH ₃ | Cl | H | | Smp. 86-87° |
| 12 | 4-CH ₃ | Cl | H | | Smp. 102-104° |
| 13 | 4-CH ₃ | Cl | H | NHCH ₃ | Smp. 107° |
| 14 | 4-CH ₃ | Cl | Br | NHCH ₃ | Smp. 105-107° |
| 15 | 4-CH ₃ | Cl | H | N(C ₂ H ₅) ₂ | Smp. 74-75° |
| 16 | (H) ₅ | CH ₃ | H | OH | Oel |
| 17 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H | OH | Smp. 206-207° |
| 18 | (H) ₅ | CH ₃ | H | OCH ₃ | Sdp. 156-8° / 1.33 · 10 ⁻³ Pa |
| 19 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H | OCH ₃ | Smp. 66-67° |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|-------------------|---|---|---|----------------------------------|
| 20 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H |  | Smp. 90-91° |
| 21 | (H) ₅ | CH ₃ | H | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Sdp. 158-160°/ 13.33 Pa |
| 22 | (H) ₅ | CH ₃ | H | (OC ₂ H ₄) ₂ OCH ₃ | Sdp. 148-150°/ 2.66 Pa |
| 23 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Smp. 61-62° |
| 24 | (H) ₅ | CH ₃ | H | N(CH ₃) ₂ | Smp. 55-57° |
| 25 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H | N(CH ₃) ₂ | Smp. 97-98° |
| 26 | 4-CH ₃ | CH ₃ | Br | N(CH ₃) ₂ | Smp. 49-50° |
| 27 | (H) ₅ | CH ₃ | H |  | Smp. 88-90° |
| 28 | 4-CH ₃ | CH ₃ | H |  | Smp. 123-124° |
| 29 | 4-CH ₃ | CH ₃ | Br |  | Smp. 113-114° |
| 30 | 4-CH ₃ | OCH ₃ | H |  | Smp. 99-100° |
| 31 | 4-CH ₃ | OCH ₃ | H | OCH ₃ | Smp. 61-62° |
| 32 | 4-CH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ | OCH ₃ | Smp. 93-94° |
| 33 | 4-CH ₃ | OCH ₃ |  | OCH ₃ | Smp. 214° |
| 34 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₅ | H | OC ₂ H ₅ | Smp. 71° |
| 35 | 4-CH ₃ | OC ₃ H _{7n} | H | OC ₃ H _{7n} | Smp. 62° |
| 36 | 4-CH ₃ | OC ₃ H _{7iso} | H | OC ₃ H _{7iso} | Sdp. 123°/5.332 Pa Beispiel 1 |
| 37 | 4-CH ₃ | OC ₃ H _{7iso} | Br | OC ₃ H _{7iso} | Smp. 73-74° Beispiel 2 |
| 38 | 4-CH ₃ | OC ₄ H _{9n} | H | OC ₄ H _{9n} | Sdp. 158-161°/ 13.332 Pa |
| 39 | 4-CH ₃ |  | H |  | Smp. 125-126° |





| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--------------------|---|-----------------|---|---------------|
| 40 | 4-CH ₃ | SC ₂ H ₅ | H | SC ₂ H ₅ | Smp. 55-56° |
| 41 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | H | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Oel |
| 42 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Oel |
| 43 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Cl | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Smp. 55-57° |
| 44 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Br | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Smp. 55-56° |
| 45 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | H | NHCH ₃ | Smp. 65-66° |
| 46 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | Br | NHCH ₃ | Oel |
| 47 | 4-CH ₃ | OC ₂ H ₄ OCH ₃ | H | N(C ₂ H ₅) ₂ | Oel |
| 48 | 4-CH ₃ |  | H |  | Smp. 125-126° |
| 49 | 4-CH ₃ | Br | H | Br | Smp. 125-126° |
| 50 | (H) ₅ | Br | H | Br | Smp. 115-118° |
| 51 | (H) ₅ | Cl | H | OH | Smp. 218-221° |
| 52 | (H) ₅ | Cl | H | SH | Smp. 150° Z |
| 53 | 4-Cl | Cl | H | Cl | Smp. 120° |
| 54 | 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 127-128° |
| 55 | 4-CN | Cl | H | Cl | Smp. 230-232° |
| 56 | 3-CF ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 56-57° |
| 57 | 2-CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 74-75° |
| 58 | 2-CH ₃ | Cl | Cl | Cl | Smp. 122-125° |


| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------------------------|---------------|
| 59 | 3-Cl, 4-F | Cl | H | Cl | Smp. 94-95° |
| 60 | 2,6(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 103-104° |
| 61 | 3,4(CH ₃) ₂ | Br | H | Br | |
| 62 | 4-C ₃ H ₇ i | Cl | H | Cl | Smp. 63-64° |
| 63 | 4-C ₃ H ₇ i | Cl | H | F | |
| 64 | 4-Cl | F | H | F | Smp. 139-141° |
| 65 | 2-CH ₃ , 6-C ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 66 | 2-CH ₃ , 6-C ₂ H ₅ | Cl | H | C ₂ H ₅ | |
| 67 | 2-Cl | Cl | H | Cl | Smp. 116-118° |
| 68 | 3-C ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 69 | 4-CH ₃ | Cl | F | Cl | |
| 70 | 4-F | Cl | F | Cl | |
| 71 | 3-CHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 72 | 2,4(CH ₃) ₂ | Br | H | Br | |
| 73 | 2,3,6(CH ₃) ₃ | Cl | H | Cl | |
| 74 | 3-C ₃ H ₇ i | Cl | H | Cl | |
| 75 | 4-CHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 76 | 2-Cl, 4-CH ₃ | Br | H | Br | |
| 77 | 3,4(Cl) ₂ | Cl | H | OH | |
| 78 | 4-OCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 57-58° |
| 79 | 4-OH | F | H | F | |
| 80 | 4-COCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 129-130° |
| 81 | 4-OCOC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 82 | 4-OCH(CH ₃)COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 83 | 4-OCF ₂ Cl | Cl | H | OC ₂ H ₅ | |
| 84 | 4-OH | Cl | H | Cl | Smp. 135-137° |
| 85 | 4-OCON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 191-193° |
| 86 | 3-CH ₂ F | Cl | H | Cl | |
| 87 | 2-COOCH ₃ | Cl | H | OC ₄ H ₉ n | |
| 88 | 4-CH ₂ F | Cl | H | Cl | |
| 89 | 4-COOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 135-140° |
| 90 | 4-COOC ₄ H ₉ n | Cl | H | OC ₄ H ₉ n | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys.Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------------------------|---------------|
| 91 | 4-Cl, 2,6(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 92 | 4-CHO | Cl | H | Cl | Smp. 160-162° |
| 93 | 3-CH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 94 | 3,5(CF ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 95 | 4-CF ₃ | Br | H | Br | |
| 96 | 4-OCHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 97 | 3,5(OC ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 98 | 4-OC ₃ H ₇ i | F | H | F | |
| 99 | 3-NO ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 136-138° |
| 100 | 4-NO ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 167-168° |
| 101 | 3-NO ₂ , 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 102 | 2-Cl, 4-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 103 | 2-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 104 | 3-NHCOCH ₃ | Br | H | Br | |
| 105 | 3-NHCOCH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 106 | 4-OCF ₃ | Cl | H | OC ₃ H ₇ i | |
| 107 | 3-OCF ₂ Cl, 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 108 | 2-CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 109 | 4-OCF ₂ CHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 110 | 4-CONHC ₄ H ₉ n | Cl | H | Cl | |
| 111 | 4-NHCOCH ₂ Cl | Cl | H | Cl | Smp. 196-198° |
| 112 | 4-COCH ₃ , 3-CH ₃ | Cl | H | CH ₃ | |
| 113 | 3-CH ₂ -COCH ₃ | F | H | OCH ₃ | |
| 114 | 4-COC ₃ H ₇ n | Cl | H | Cl | |
| 115 | 4-OCF ₂ CHFCl | Cl | H | Cl | |
| 116 | 2-OH | Cl | H | Cl | |
| 117 | 4-COOCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 118 | 4-COOCH ₂ C≡CH | Cl | H | Cl | Smp. 105-109° |
| 119 | 2-Cl, 6-C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 120 | 3-C≡C-C(CH ₃) ₂ OCH ₃ | Br | H | Br | |
| 121 | 4-C≡C-C(CH ₃) ₂ OH | Cl | H | Cl | |







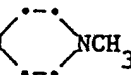
| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|----------------|-----------------|---|---------------|
| 122 | 4-C≡C-C(CH ₃) ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 123 | 3,5(I) ₂ , 4-OCH(CH ₃)COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 124 | (H) ₅ | Cl | CF ₃ | Cl | |
| 125 | 4-CH=CH-C ₄ H ₉ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 126 | 4Cl ₃ | Cl | CF ₃ | Cl | |
| 127 | 4-OH | Br | H | Br | |
| 128 | 4-Br | Cl | H | Cl | Smp. 130-131° |
| 129 | 3-OH | Cl | H | Cl | Smp. 144-146° |
| 130 | 3-OCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 97-100° |
| 131 | 3-OCOCH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 132 | 2-OCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 67-70° |
| 133 | 2,6(F) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 134 | 4-F | Cl | H | Cl | Smp. 102-105° |
| 135 | 3-Cl, 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 91-92° |
| 136 | (H) ₅ | F | H | F | Smp. 114-116° |
| 137 | (H) ₅ | F | H | Cl | Smp. 105° |
| 138 | 2,5(Cl) ₂ , 4-OH | F | H | F | |
| 139 | 2-Cl, 4-OCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 140 | 2,3,5(Cl) ₃ , 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 141 | 2,3,5(Cl) ₃ , 4-OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 142 | 2,3,5,6(CH ₃) ₄ , 4-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 143 | (H) ₅ | F | CF ₃ | Cl | |
| 144 | 3-SO ₂ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 145 | 4-CSN(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 146 | 4-C(CH ₃)=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 147 | 4-CH ₂ COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 148 | 4-CH ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 110-112° |
| 149 | 4-CH ₂ PO(OH) ₂ | Br | H | Br | |
| 150 | 4-SO ₂ N(CH ₃) ₂ , 5-CH ₃ | Cl | H | OC ₄ H ₉ ⁿ | |
| 151 | 4-PO(OH) ₂ | Br | H | Br | |
| 152 | 4-PO(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 153 | 3-PO(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |





| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|-------------------|----------------|-------------------------------------|---------------|
| 154 | H | SOCH ₃ | H | Cl | |
| 155 | 4-CH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 156 | 3-C≡CH, 5-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 157 | 2-C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 158 | 4-C≡CH | Cl | H | Cl | Smp. 168-170° |
| 159 | H | SOCH ₃ | H | Br | |
| 160 | 4-C(OCH ₃) ₂ C ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | OCH ₃ | |
| 161 | 2-CH ₃ , 5-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 162 | 2-CH ₃ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 163 | 3-Br, 4-OH | Cl | H | OCH ₂ CH=CH ₂ | |
| 164 | 3-Br, 4-OC ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 165 | 3-NO ₂ , 4-Cl | Cl | H | Cl | Smp. 158-159° |
| 166 | 3-NH ₂ , 4-Cl | Cl | H | Cl | |
| 167 | 3-CH ₃ , 4-NO ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 173-175° |
| 168 | 3-CH ₃ , 4-NH ₂ | Cl | H | Cl | fest |
| 169 | 3-CH ₃ , 4-NHCON(CH ₃) ₂ | F | H | OCH ₂ CH=CH ₂ | |
| 170 | 2-Cl, 5-CF ₃ | Cl | H | Cl | |
| 171 | 3-CF ₃ , 4-Cl | Cl | H | Cl | |
| 172 | 4-CH ₃ | SOCH ₃ | H | Cl | |
| 173 | 2-Cl, 5-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | OH | |
| 174 | 2,6(OCH ₃) ₂ , 3-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 175 | 2,6(OCH ₃) ₂ , 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 176 | 2,6(OCH ₃) ₂ , 3-NHCOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 177 | 2-CH ₃ , 6-C ₂ H ₅ , 4-OCON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 178 | 3,5(I) ₂ , 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 179 | 3,5(I) ₂ , 4-OCH ₃ | Br | H | Br | |
| 180 | 3,5(Br) ₂ , 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 181 | 3,5(Br) ₂ , 4-OCH ₂ -CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 182 | 3,4,5(OCH ₃) ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 167-169° |
| 183 | 2,3(Cl) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 116-118° |

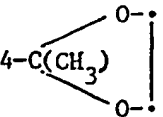
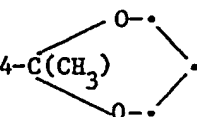
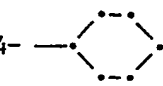
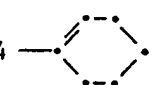
| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|---------------------------------|----------------|-------------------|---------------|
| 184 | 4-CH ₃ | F | H | SOCH ₃ | |
| 185 | (H) ₅ | SOCH ₃ | H | CN | |
| 186 | (H) ₅ | SCH ₃ | H | CN | |
| 187 | (H) ₅ | SO ₂ CH ₃ | H | CN | |
| 188 | (H) ₅ | -O-CO-CH ₃ | H | Cl | \ |
| 189 | 4-CH ₃ | CN | Cl | Cl | |
| 190 | 3-SO ₂ NHCOONC ₃ H ₇ (i) | Cl | H | Cl | |
| 191 | 4-  | Cl | H | Cl | |
| 192 | 3-  | Br | H | Br | |
| 193 | 3-  | Cl | H | Cl | |
| 194 | 3-CH ₂  -CH ₃ | F | H | OCH ₃ | |
| 195 | 3-CF ₃ | OH | H | OH | Smp. 286°C |
| 196 | 4-CH ₃ | OCH ₃ | H | OH | |
| 197 | 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | fest |
| 198 | 4-NH ₂ | Cl | H | Cl | fest |
| 199 | 3-NHCOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 228-230° |
| 200 | 4-NHCOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 190-192° |
| 201 | 4-SO ₂ NHCOOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 202 | 3-SO ₂ NCH ₃ COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 203 | 4-CH ₃ •3-SO ₂ H | Cl | H | Cl | |
| 204 | 4-CH ₃ •3-SO ₂ NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 205 | 4-NHCONHC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 206 | 4-Cl, 3-NH ₂ | Cl | H | Br | |
| 207 | 3-I | Cl | H | Cl | |
| 208 | 3-COOH | Cl | H | Cl | Smp. 250° |


| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|-----------------|----------------|----------------|---------------|
| 209 | 4-COOH | Cl | H | Cl | Smp. 236-238° |
| 210 | 3-CH ₃ | Cl | H | OH | Smp. 195-200° |
| 211 | 4-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 150-155° |
| 212 | 3NHCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 213 | HNHCH ₃ | | | | |
| 214 | 3-NHCHO | | | | |
| 215 | 4-NHCHO | | | | |
| 216 | 3-NHCO  | Cl | H | Cl | |
| 217 | 4-OCH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 218 | 4-SCH ₃ | Cl | H | F | |
| 219 | 3-SH | Cl | H | Cl | |
| 220 | 4-SCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 109-111° |
| 221 | 4-OCOOCH ₃ | Cl | H | F | |
| 222 | 3-OCOOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 223 | 3-F | Cl | H | Cl | Smp. 72-74° |
| 224 | 4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | Smp. 75-77° |
| 225 | 4-OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | Cl | Wachs |
| 226 | 4-CH ₂ -CCl=CH ₂ | CH ₃ | H | Cl | |
| 227 | 4-SO ₂ CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 163-165° |
| 228 | 4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | Smp. 42-43° |
| 229 | 4-OCH ₃ | Br | H | Br | Smp. 129-131° |
| 230 | -OC ₆ H ₁₃ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 231 | 4-OCH ₂ -C=CH | Cl | H | Cl | |
| 232 | 4-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 233 | 4-OC ₂ H ₄ Cl | Cl | H | Cl | |
| 234 | 4-OC ₂ H ₄ OH | Cl | H | Cl | |
| 235 | 4-OC ₂ H ₄ SCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 236 | 4-OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ Cl | Cl | H | Cl | Smp. 88-89° |
| 237 | 4-OCF ₃ | Cl | H | Cl | |
| 238 | 4-OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 239 | 4-OCOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 113-115° |
| 240 | 4-OCH(CH ₃)COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |

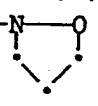

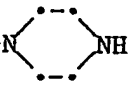
| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|------------------|----------------|---------------|
| 241 | 4-OCH(CH ₃)COOCH ₃ | Br | H | Cl | Smp. 118-120° |
| 242 | 4-OCOCH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 243 | 4-OCOC ₃ H ₆ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 244 | 4-OCH ₂ CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 245 | 4-OCH ₂ CH=CHCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 246 | 4-OC ₂ H ₄ CH=CClCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 247 | (H) ₅ | Cl | CHF ₂ | Cl | |
| 248 | (H) ₅ | Cl | H | JF | |
| 249 | (H) ₅ | Cl | H | Br | |
| 250 | (H) ₅ | J | H | J | |
| 251 | 4-SOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 252 | 4-SC ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 253 | 4-SC ₂ H ₄ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 254 | 4-SC ₆ H _{13n} | Cl | H | Cl | |
| 255 | 4-SC ₂ H ₄ COOC ₄ H ₉ | Cl | H | Cl | |
| 256 | 4-SCOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 257 | 4-SCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 258 | 4-NH ₂ | Br | H | Br | |
| 259 | 4-NHC ₆ H _{13n} | Cl | H | Cl | |
| 260 | 4-NHC ₃ H _{7i} | Cl | H | Cl | |
| 261 | 4-NHCH ₂ COOCH ₃ | Cl | H | Br | |
| 262 | 4-NHCH(CH ₃)CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 263 | 4-NHCOCH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 264 | 4-NHCH ₂ -CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 265 | 4-N(CH ₂ -CH=CH ₂) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 266 | 4-NHCH-C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 267 | 4-NHCH ₂ CH=CHC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 268 | 4-NH(CH ₂) ₄ C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 269 | 4-NHOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 270 | 4-NHOCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 271 | 4-N(CH ₃)OCH ₃ | Cl | H | Cl | |






| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|
| 272 | 4-N(CH ₃)COCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 273 | 4-B(OCH ₃)COCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 274 | 4-NH-  | Cl | H | Cl |
| 275 | 4-NH-  | Cl | H | Cl |
| 276 | 4-N-  | Cl | H | Cl |
| 277 | 4-N-  | Cl | H | Cl |
| 278 | 4-N-  | Br | H | Br |
| 279 | 4-N-  | Cl | H | Cl |
| 280 | 4-N-  | Cl | H | F |
| 281 | 4-NHCOOCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 282 | 4-N(CH ₃)COOC ₃ H _{7i} | Cl | H | Cl |
| 283 | 4-NHCONHCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 284 | 4-NHCON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 285 | 4-N(CH ₃)CONHCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 286 | 4-N(CH ₃)CON(CH ₃)OCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 287 | COOC ₆ H ₁₃ ⁿ | Cl | H | Cl |
| 288 | 4-OCOCH ₂ CH=CHCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 289 | 4-CONH ₂ | Cl | H | Cl |
| 290 | 4-CON(C ₃ H ₇ ⁿ) ₂ | Cl | H | Cl |
| 291 | 4-CONHC ₆ H ₁₃ ⁿ | Cl | H | Cl |
| 292 | 4-OCOC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ | Br | H | Br |

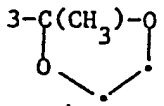

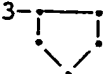
| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|
| 293 | 4-CONHOCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 294 | 4-CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 295 | 4-CHO | Br | H | Br |
| 296 | 4-COC ₄ H ₉ n | Cl | H | Cl |
| 297 | 4-COCH=CH-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 298 | 4-CSN(C ₃ H ₇) ₂ | Cl | H | Cl |
| 299 | 4-CSNHC ₆ H ₁₃ n | Cl | H | Cl |
| 300 | 4-N=CHC ₃ H ₇ i | Cl | H | Cl |
| 301 | 4-N=CHC ₆ H ₁₃ n | Cl | H | Cl |
| 302 | 4-N=CH(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 303 | 4- N=  | Cl | H | Cl |
| 304 | 4-N(CH ₃)CH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl |
| 305 | 4-SO ₂ NH ₂ | Cl | H | Cl |
| 306 | 4-SO ₂ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 307 | 4-SO ₂ NHC ₄ H ₉ | Cl | H | Cl |
| 308 | 3-SO ₂ N  | Br | H | Br |
| 309 | 4-SO ₂ NHCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl |
| 310 | 4-CH(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 311 | 4-CH(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₂ | Cl | H | F |
| 312 | 4-C(C ₄ H ₉ n)(OC ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl |
| 313 | 4-C(CH ₃)(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 314 | 4-C(CH ₃)(OC ₂ H ₄ SCCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl |
| 315 | 4-CH  | Cl | H | Cl |
| 316 | 4-CH  CH ₃ | Cl | H | Cl |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 317 |  | Cl | H | Cl | |
| 318 |  | Cl | H | Cl | |
| 319 | 4-PO(OH)OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 320 | 4-SO ₃ H | Cl | H | Cl | |
| 321 | 4-CF ₃ | Cl | H | Cl | |
| 322 | 4-CH ₂ Br | Cl | H | Cl | Smp. 155-156° |
| 323 | 4-CH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 324 | 4-CH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 325 | 4-CH ₂ OH | Cl | H | Cl | |
| 326 | 4-CH ₂ OCOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 108-110° |
| 327 | 4-CH ₂ OC ₄ H ₉ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 328 | 4-CH ₂ SCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 329 | 4-CH ₂ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 330 | 4-CHClCH ₃ | Cl | H | F | |
| 331 | 4-C ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 332 | 4-C ₆ H ₁₃ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 333 | 4-C ₅ H ₁₁ ^{iso} | Br | H | Br | |
| 334 | 4-C=CCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 335 | 4-CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 336 | 4-CH ₂ -CH=CH ₂ | Cl | H | F | |
| 337 | 4-CCl=CH ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 128-130° |
| 338 | 4-C ₂ H ₄ Cl | Cl | H | Cl | |
| 339 | 4-C ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 340 |  | Cl | H | Cl | |
| 341 |  | Cl | H | Cl | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 342 | 4-  | Cl | H | Cl | |
| 343 | 4-CH=CH ₂ -CH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 344 | 4-N(CH ₃)COCH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 345 | 4-CH ₂ CN | Cl | H | Cl | Smp. 151-158° |
| 346 | 3-F | Br | H | Br | |
| 347 | 3-Cl | Cl | H | Cl | Smp. 117-119° |
| 348 | 3-NO ₂ | Br | H | Br | Smp. 165-167° |
| 349 | 3-NO ₂ | F | H | F | |
| 350 | 3-OC ₃ H ₇ i | Cl | H | Cl | |
| 351 | 3-OCH ₂ CH=CHCH ₃ | Cl | H | F | |
| 352 | 3-OCH ₂ C=CH | Cl | H | Cl | |
| 353 | 3-OC ₂ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 354 | 3-OCH(CH ₃)CH ₂ N(C ₂ H ₅) | Cl | H | Cl | |
| 355 | 3-OC ₂ H ₄ Cl | Cl | H | Cl | |
| 356 | 4-CH ₃ | Br | H | Cl | |
| 357 | 3-OC ₂ H ₄ SC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 358 | 3-OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ n | Cl | H | Cl | |
| 359 | 3-OCF ₃ | Cl | H | F | |
| 360 | 3-OCHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 361 | 3-OCF ₂ CHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 362 | 3-OCF ₂ CHFC1 | Br | H | Br | |
| 363 | 3-OCOC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 364 | 3-OCOCH ₂ Cl | Br | H | Br | |
| 365 | 3-SC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 366 | 3-SCF ₃ | Cl | H | Cl | |
| 367 | 3-SCHF ₂ | Cl | H | Cl | |
| 368 | 3-SO ₂ CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 369 | 3-SC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 370 | 3-SC ₃ H ₆ Cl | Cl | H | Cl | |
| 371 | 3-SC ₅ H ₁₁ iso | Cl | H | Cl | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 372 | 3-SCH ₂ COOC ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | F | |
| 373 | 3-S-CH ₂ -C=CH | Cl | H | Cl | |
| 374 | 3-NH ₂ | Br | H | Br | fest |
| 375 | 3-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 376 | 3-NHC ₄ H ₉ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 377 | 3-NHC ₄ H ₉ ^{sek} | Cl | H | Cl | |
| 378 | 3-N(CH ₂ C=CH) ₂ | Cl | H | F | |
| 379 | 3-NHCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 380 | 3-N(CH ₃)COCH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 381 | 3-SO ₂ NHCO ₂ CH ₃ | | | | Smp. 160-161° |
| 382 | 3-NHCOCH=CH-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 383 | 3-NHOH | Br | H | Br | |
| 384 | 3-NHOC ₂ H ₅ | Cl | H | Br | |
| 385 | 3-NCH ₃ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 386 | 3-N(C ₃ H ₇ ^{iso})CO ₂ C ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 387 | 3-N  | Cl | H | Cl | |
| 388 | 3-N  | Cl | H | Cl | |
| 389 | 3-NHCOOC ₄ H ₉ ^{iso} | Cl | H | Cl | |
| 390 | 3-NHCONHC ₄ H ₉ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 391 | 3-N  | Br | H | Br | |
| 392 | 3-N(CH ₃)CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 393 | 3-COOH | Cl | H | Cl | Smp. 250°C |
| 394 | 3-COOCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 190-191° |
| 395 | 3-COOCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 120-121° |
| 396 | 3-COOC ₃ H ₇ ⁱ | Cl | H | Cl | |
| 397 | 3-COCH ₂ -C≡C-C ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 398 | 3-CONH ₂ | Cl | H | Cl | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 399 | 3-CONHOH | Cl | H | Cl | |
| 400 | 3-CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 401 | 3-CONHCH ₃ | Br | H | Br | |
| 402 | 3-CONHCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | F | |
| 403 | 3-COOC ₃ H ₆ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 404 | 3-CHO | Cl | H | Cl | |
| 405 | 3-COCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 406 | 3-CO-  | Cl | H | Cl | |
| 407 | 3-CSNHC ₄ H ₉ n | Cl | H | Cl | |
| 408 | 3-CSNHC ₃ H ₇ iso | Cl | H | Cl | |
| 409 | 3-CSN  | Cl | H | Cl | |
| 410 | 3-N=CHC ₃ H ₇ (i) | Cl | H | Cl | |
| 411 | 3-N=C(CH ₃)CH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 412 | 3-N=CHC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 413 | 3-N=C  | Cl | H | Cl | |
| 414 | 3-SO ₂ NH ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 207-208° |
| 415 | 3-SO ₂ NHCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 174-175° |
| 416 | 3-SO ₂ N(C ₄ H ₉ n) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 417 | 3-SO ₂ N  | Cl | H | Cl | |
| 418 | 3-SO ₂ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 144-145° |
| 419 | 3-CH(OC ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 420 | 3-C(CH ₃)(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 421 | 3-C(CH ₃)(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 422 | 3-CH  | Cl | H | Cl | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|---|----------------|----------------|----------------|-------------|
| 423 |  | Cl | H | Cl | |
| 424 | 3-PO(OC ₂ H ₅) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 425 | 3-P(OH) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 426 | 3-P(OH)OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 427 | 3-SO ₃ H | Cl | H | Cl | Smp. 95-96° |
| 428 | 3-CF ₃ | Cl | H | F | |
| 429 | 3-CH ₂ CN | Cl | H | Cl | |
| 430 | 3-CH ₂ Cl | Cl | H | Cl | |
| 431 | 3-CH ₂ OC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 432 | 3-CH ₂ OH | Br | H | Br | |
| 433 | 3-C ₂ H ₄ SCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 434 | 3-C ₂ H ₄ SOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 435 | 3-CHCl-C ₂ H ₅ | Cl | H | F | |
| 436 | 3-C ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 437 | 3-C ₆ H ₁₃ ^{iso} | Cl | H | Cl | |
| 438 | 3-C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 439 | 3-C≡CCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 440 | 3-CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 441 | 3-CCl=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 442 | 3-CCl=CHCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 443 | 3-C ₂ H ₄ N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 444 |  | Cl | H | Cl | |
| 445 | 3-CH=CH-C ₃ H ₇ ⁿ | Cl | H | Cl | |
| 446 |  | Cl | H | Cl | |
| 447 | 3-CH ₂ COOC ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | |
| 448 | 3-CH ₂ CONH ₂ | Br | H | Br | |
| 449 | 2-CH ₃ | Br | H | Br | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 450 | 2-F | Cl | H | Cl | |
| 451 | 2-OCH ₂ C=CH | Cl | H | Cl | |
| 452 | 2-SCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 453 | 2-SH | Cl | H | Cl | |
| 454 | 2-COOH | Cl | H | Cl | |
| 455 | 2-COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 456 | 2-CH ₂ OH | Br | H | Br | |
| 457 | 2-CHO | Cl | H | Cl | |
| 458 | 3-Cl, 4F | F | H | F | Smp. 101-103° |
| 459 | 3-Cl, 4F | F | H | Cl | |
| 460 | 3,4(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 461 | 3,5(Cl) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 175-177° |
| 462 | 2,6(Cl) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 463 | 2,3(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 464 | 2,4(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 465 | 3-Cl, 4-C ₃ H ₇ iso | Cl | H | Cl | |
| 466 | 2-Cl, 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 467 | 3,4(Cl) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 468 | 3,5(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 168-172° |
| 469 | 3-NH ₂ , 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 470 | 3-NHCH ₃ , 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 471 | 3-OH, 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 472 | 3-OCHF ₂ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 473 | 3-OCH ₃ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 474 | 3-COOH, 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 475 | 3-COOCH ₃ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 476 | 3-CONH ₂ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 477 | 4-COCH ₃ , 4-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 478 | 2-Cl, 6-C=CH | Br | H | Br | |
| 479 | 4-SO ₂ N(CH ₃) ₂ , 5-CH ₃ | Br | H | Br | |
| 480 | 3-C=CH, 5CH ₃ | Cl | H | F | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 481 | 2-CH ₃ , 5-N(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 482 | 2-CH ₃ , 5-Cl | Cl | H | Cl | |
| 483 | 3-Br, 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 484 | 3-CH ₃ , 4-NHCON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 485 | 2 SCH ₃ , 5-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 486 | 2 SCH ₃ , 5-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 487 | 2 Cl, 5-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 488 | 2 Cl, 5NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 489 | 3,4(OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 490 | 3,4 (OH) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 491 | 2,3 · Cl ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 116-118° |
| 492 | 2,5 (OCH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 127-129° |
| 493 | 2,5 (OH) ₂ | Cl | H | Br | |
| 494 | 4-CN ₃ , 3-CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 120-123° |
| 495 | 4-OH, 3-CH ₃ | Cl | H | Br | |
| 496 | 4-OCH ₃ , 3-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 497 | 4-OH, 3-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 498 | 4-OCH ₃ , 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 499 | 4-OH, 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 500 | 3,5 (OH) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 501 | 2,6 Cl ₂ , 3-NO ₂ | Cl | H | Cl | |
| 502 | 2,6 Cl ₂ , 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 503 | 2,6(OCH ₃) ₂ , 4-Cl | Br | H | Br | |
| 504 | 2,6(OH) ₂ , 4-Cl | Br | H | Br | |
| 505 | 3,5(J) ₂ , 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 506 | 3,5(J) ₂ , 4-OH | Br | H | Br | |
| 507 | 3,5(Cl) ₂ , 4-OCH ₃ | Br | H | Br | |
| 508 | 3,5(Cl) ₂ , 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 509 | 2,5(Cl ₂), 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 510 | 2,5(Cl) ₂ , 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 511 | 4F | Cl | H | Br | |
| 512 | 3,4(OH) ₂ | Br | H | Br | |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|---------------------------------|----------------|----------------|---------------|
| 513 | 2,6(OH) ₂ , 3-NH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 514 | 3-OCH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 515 | 3,5(OH) ₂ , 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 516 | 3,4,5(OH) ₃ | Cl | H | Cl | |
| 517 | 2,3,4(OCH ₃) ₃ | Cl | H | Cl | |
| 518 | 2,3,4(OH) ₃ | Cl | H | Cl | |
| 519 | 2,3,5(Cl) ₃ , 4-OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 520 | (CH ₃) ₅ | Cl | H | Cl | |
| 521 | H | CN | H | CN | Smp. 150-155° |
| 522 | H | Cl | H | CN | |
| 523 | 4-CH ₃ | CN | H | CN | |
| 524 | 4-CH ₃ | Cl | H | CN | |
| 525 | 4-OCH ₃ | CN | H | CN | |
| 526 | 4-OCH | CN | H | Cl | |
| 527 | 4-OH | CN | H | CN | |
| 528 | 4-OH | Cl | H | CN | |
| 529 | (H) ₅ | SCH ₃ | H | Cl | |
| 530 | (H) ₅ | SO ₂ CH ₃ | H | Cl | |
| 531 | (H) ₅ | SCH ₃ | H | Br | |
| 532 | (H) ₅ | SO ₂ CH ₃ | H | Br | |
| 533 | (H) ₅ | SCH ₃ | H | F | |
| 534 | (H) ₅ | SO ₂ CH ₃ | H | F | |
| 535 | (H) ₅ | CN | Cl | Cl | |
| 536 | 3-SCH ₂ CO ₂ CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 537 | (H) ₅ | OCF ₃ | H | Cl | |
| 538 | 4-CH ₃ | OCF ₃ | H | Cl | |
| 539 | 4-CH ₃ | OCOCH ₃ | H | Cl | Smp. 110-112° |
| 540 | 4-OH, 3CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 541 | (H) ₅ | Cl | F | Cl | |
| 542 | (H) ₅ | Br | F | Br | |
| 543 | 3-CH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 76-79° |
| 544 | 3-SCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 103-105° |

| No. | (R) _n | R ₁ | R ₂ | R ₃ | phys. Daten |
|-----|--|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 545 | 3-CCl ₃ | Cl | H | Cl | |
| 546 | 4-CCl ₃ | Cl | H | Cl | |
| 547 | 4-OH, 3-CH ₃ | Br | H | Cl | Smp. 140-145° |
| 548 | 4-SCH ₂ COCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 549 | 3-SCOH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 550 | 4-SCOH=CHCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 551 | 3-SCO-CH ₂ C≡CH | Br | H | Br | |
| 552 | 4-SOCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 553 | 3-SOCH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 554 | 4-SOCH ₂ C≡CH | F | H | Cl | |
| 555 | 3-SOCH ₂ C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 556 | 3-SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ | Br | H | Br | |
| 557 | 4-SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 558 | 3-SO ₂ CH ₂ C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 559 | 4-SO ₂ CH ₂ C≡CH | Cl | H | Cl | |
| 560 | 4-OCOC ₆ H ₁₃ n | Cl | H | Cl | |
| 561 | 3-OCO-C ₅ H ₁₁ i | Cl | H | Cl | |
| 562 | 4-CONHCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 205-209° |
| 563 | 3-CONHCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 134-137° |
| 564 | 4-CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | Smp. 191-193° |
| 565 | 4-CONHC ₄ H ₉ | Cl | H | Cl | |
| 566 | 3-CONHC ₃ H ₇ i | Cl | H | Cl | |
| 567 | 4-OCOCH=CH ₂ | Cl | H | Cl | |
| 568 | 3-OCOCH=CH-CH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 569 | 4-OCOCH ₂ OCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 570 | 3-CON(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | |
| 571 | 4-NHCONHC ₄ H ₉ n | Cl | H | Cl | |
| 572 | 4-SH | Cl | H | Cl | |
| 573 | 3-OC ₂ H ₄ OH | Cl | H | Cl | |
| 574 | 3-NHC ₂ H ₄ COOCH ₃ | Cl | H | Cl | |
| 575 | 3-Br, 4-OH | Cl | H | Cl | |
| 576 | 3-NHCONHCH ₃ | Cl | H | Cl | Smp. 234-238° |
| 577 | 4-OCH ₃ | OH | H | OH | Smp. 318° Z |

Formulierungsbeispiele

Die Verbindungen der Formel I werden im allgemeinen nicht als solche in der Landwirtschaft eingesetzt. Man verwendet gebrauchsfertige formulierte Mittel, welche entweder direkt oder mit Wasser verdünnt eingesetzt werden können.

Beispiel 8: Stäubemittel

Zur Herstellung eines a) 5%igen und b) 2%igen Stäubemittels werden die folgenden Stoffe verwendet:

- a) 5 Teile 2-para-Tolyl-4,6-bis-isopropoxy-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxy-methyl)-acetanilid,
95 Teile Talkum,
- b) 2 Teile des obigen Wirkstoffes oder einer Mischung,
1 Teil hochdisperse Kieselsäure,
97 Teile Talkum.

Die Wirkstoffe werden mit den Trägerstoffen vermischt und vermahlen und können in dieser Form zur Anwendung verstäubt werden.

Beispiel 9: Granulat

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile 2-para-Tolyl-4,6-bis-isopropoxy-5-brom-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxy-methyl)-acetanilid,
0,25 Teile epoxidiertes Pflanzenöl,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngrösse 0,3-0,8 mm).

Die Aktivsubstanz oder die Mischung wird mit dem Pflanzenöl vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft. Ein derartiges Mikrogranulat lässt sich vorteilhaft in Saatsfurchen einarbeiten.

Beispiel 10: Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 70%igen, b) 40%igen, c) und d) 25%igen, e) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile 2-para-Tolyl-4,6-bis-(methoxyäthyl)-5-chlorpyrimidin
 oder einer Mischung davon mit 2-Chloro-2',6'-diäthyl-
 N-(2"-propoxyäthyl)-acetanilid,
 5 Teile Natriumdibutyl-naphthylsulfonat,
 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-
 Kondensat 3:2:1,
 10 Teile Kaolin,
 12 Teile Champagne-Kreide;
- b) 40 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
 5 Teile Ligninsulfonsäure-Natriumsalz,
 1 Teil Dibutyl-naphthalinsulfonsäure-Natriumsalz,
 54 Teile Kieselsäure;
- c) 25 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
 4,5 Teile Calcium-Ligninsulfonat,
 1,9 Teile Champagne-Kreide/Hydrixyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
 1,5 Teile Natrium-dibutyl-naphthalinsulfonat,
 19,5 Teile Kieselsäure,
 19,5 Teile Champagne-Kreide,
 28,1 Teile Kaolin;
- d) 25 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
 2,5 Teile Isooctylphenoxy-polyoxyäthylenäthanol,

- 1,7 Teile Champagne-Kreide/Hydroxyäthylcellulose-Gemisch (1:1),
- 8,3 Teile Natriumaluminumsilicat,
- 16,5 Teile Kieselgur,
- 46 Teile Kaolin;
- e) 10 Teile Wirkstoff oder Mischung wie oben,
- 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkohol-sulfaten,
- 5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,
- 82 Teile Kaolin.

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen und insbesondere zur Blattapplikation (zwecks Wuchsverzögerung oder für Fungizideinsatz) verwenden lassen.

Beispiel 11: Emulgierbare Konzentrate

Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- 25 Teile 2-Phenyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-o-toluidid,
- 10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,
- 5 Teile Dimethylformamid,
- 57,5 Teile Xylol.

Beispiel 12: Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- a) 45 Teile 2-Phenyl-4-chlor-6-hydroxy-pyrimidin oder einer Mischung davon mit 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid,

- 5 Teile Natriumaluminumsilicat,
- 14 Teile Cetylpolyäthylenglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,
- 1 Teil Oleylpolyäthylenglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,
- 2 Teile Spindelöl,
- 23 Teile Wasser,
- 10 Teile Polyäthylenglykol;
- b) 45 Teile des obigen Wirkstoffes oder der Mischung,
- 5 Teile Äthylenglykol,
- 3 Teile Octylphenoxypolyäthylenglykol mit 9-10 Mol Äthylenoxid
pro Mol Octylphenol,
- 3 Teile von einem Gemisch aromatischer Sulfonsulfosäuren,
kondensiert mit Formaldehyd als Ammoniumsalz,
- 1 Teil Siliconöl in Form einer 75%igen Emulsion,
- 0,1 Teile einer Mischung von 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triazo-
azonium-adamantan-chlorid mit Natriumcarbonat,
Chloridwert mind. 11,5%,
- 0,2 Teile eines biopolymeren Verdickers mit max. 100 Keimen
pro Gramm,
- 42,7 Teile Wasser.

Die Aktivsubstanz wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

Biologische Beispiele

Die Fähigkeit der Verbindungen der Formel I, Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung starker Herbizide zu schützen, kann aus den folgenden Beispielen ersehen werden. In den Versuchsbeschreibungen werden die Verbindungen der Formel I als Antidote (Gegengmittel) bezeichnet. Die Schutzwirkung ist in % angegeben. 0% bedeutet die Wirkung des Herbizides wenn allein appliziert; 100% bedeutet das angestrebte normale Wachstum der Kulturpflanze. Signifikant ist eine Schutzwirkung von mindestens 10%.

Beispiel 13: Versuche mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis.

Applikationsmethode: Tankmischung

Reispflanzen werden bis zum 1 1/2-2 Blattstadium in Erde angezogen. Die Pflanzen werden dann büschelweise (immer 3 Pflanzen zusammen) in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird anschliessend mit Wasser von 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das Herbizid zusammen mit der als Antidote zu prüfenden Substanz als Tankmischung direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen, (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (= 100% Wachstum). Die Resultate sind untenstehend zusammengefasst.

Herbizid: 2-Chlor-2'.6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 50 |
| 2 | 0.75 | 0.75 | 25 |
| 49 | 0.75 | 0.75 | 12.5 |
| 50 | 1 | 1 | 12.5 |
| 53 | 1.5 | 1.5 | 25 |
| 59 | 1 | 1 | 25 |
| 84 | 1 | 1 | 25 |
| 99 | 1 | 1 | 25 |

Herbizid: 2-Chlor-2'.6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid
"Butachlor"

Beispiel 13:

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 2 | 1.5 | 1.5 | 12.5 |
| 49 | 1.5 | 1.5 | 12.5 |
| 50 | 1.5 | 1.5 | 25 |
| 53 | 1.5 | 1.5 | 12.5 |
| 54 | 1.5 | 1.5 | 12.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid

"Alachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.125 | 0.125 | 12 |
| 2 | 0.125 | 0.125 | 25 |
| 49 | 0.125 | 0.126 | 25 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid

"Acetochlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 2 | 0.125 | 0.125 | 12.5 |
| 49 | 0.125 | 0.125 | 12.5 |

Herbizid: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin

"Trifluralin"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 2 | 2 | 2 | 12.5 |

Herbizid: S-4-Chlorbenzyl-diäthylthiocarbamat "Thiobencarb"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 8 | 8 | 50 |
| 1 | 4 | 4 | 25 |
| 1 | 2 | 2 | 12,5 |

Ebenso wird Reis vor der phytotoxischen Wirkung von S-Benzyl-N,N-di-äthylthiocarbamat geschützt.

Beispiel 14: Versuche mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis.

Applikationsmethode: Wurzelbehandlung

Reispflanzen der Sorte Yamabiko werden bis 1 1/2-2 Blattstadium in Erde angezogen und dann ausgewaschen. Die Pflanzen werden dann büschelweise (immer 3 Pflanzen zusammen) nur mit den Wurzeln während 15 bis 60 Minuten in eine Schale mit einer Lösung der als Antidote zu prüfenden Substanz von 1000 ppm getaucht. Anschliessend werden sie in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird mit Wasser von 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das Herbizid direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung), sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum).

Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung No. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmengen kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1000 ppm | 0.75 | 87.5 |
| 2 | 1000 ppm | 1 | 50 |

Beispiel 15: Versuch mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis.

Applikation der Antidote auf die Pflanze mittels wässriger Lösung (Drench-Methode).

Reispflanzen der Sorte Yamabiko werden bis zum 1 1/2-2 Blattstadium in Anzuchtschalen angezogen. 1-2 Tage vor dem Verpflanzen wird die ganze Anzuchtschale mit den Reispflanzen in einer grösseren Schale, welche eine Lösung mit der als Antidote zu prüfenden Substanz in einer Konzentration von 1000 ppm enthält, getaucht. Die Pflanzen werden dann büschelweise (immer 3 Pflanzen) in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenfläche wird mit Wasser 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem

- 52 -

Verpflanzen wird das Herbizid direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung), sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung No. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 1000 ppm | 1 | 37.5 |

Beispiel 16: Versuch mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis.
Applikation der Antidote im Voraufverfahren.

Die als Antidote zu prüfende Substanz wird als verdünnte Lösung auf die feuchte Erdoberfläche von Anzuchtschalen versprüht. Anschliessend werden Reissamen eingesät und bis zum 1 1/2-2 Blattstadium angezogen. Die Pflanzen werden dann (immer 3 Pflanzen zusammen) in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird mit Wasser von 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das Herbizid direkt ins Wasser appliziert und 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2'.6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 4 | 1.5 | 25 |

Beispiel 17: Versuch mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis. Applikation der Antidote durch Einmischen in den Boden (ppi-Methode).

Die als Antidote zu prüfende Substanz wird in die Erde in Anzucht-schalen in einer Konzentration von 100 ppm eingemischt. 2 Tage später werden die Reispflanzen bis zum 1 1/2-2 Blattstadium in den behandel-ten Anzuchtschalen angezogen. Die Pflanzen werden dann büschelweise (immer 3 Pflanzen zusammen) in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird mit Wasser von 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das Herbizid direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chkor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)-acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 100 ppm | 1 | 25 |
| 2 | 100 ppm | 0.75 | 25 |

Beispiel 18: Versuch mit Antidote und Herbizid in verpflanztem Reis. Applikation der Antidote im Nachauflaufverfahren (over the top-Applikation)

Reispflanzen der Sorte Yamabiko werden bis zum 1 1/2-2 Blattstadium in Erde angezogen. Zu diesem Zeitpunkt wird die als Antidote zu prüfende Substanz als verdünnte Lösung über den Reispflanzen ver-sprüht. Zwei Tage später werden die Pflanzen büschelweise (immer 3 Pflanzen zusammen) in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) in sandigen Lehm verpflanzt. Die Bodenoberfläche wird mit Wasser von 1,5-2 cm Höhe beschichtet. 2-3 Tage nach dem Verpflanzen wird das

Herbizid direkt ins Wasser appliziert. 24 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Protolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 4 | 1.5 | 12 |

Die erfindungsgemässen 2-Phenylpyrimidine bewirkten in den in den Beispielen 13 bis 18 beschriebenen Methoden eine gewisse Schutzwirkung auf den verpflanzten Reis auch dann wenn anstelle der oben erwähnten, die Herbizide S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropylphosphorodithioate ("Piperophos"), S-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat ("Molinate"), S-4-Chlorbenzyl-diäthyl-thiocarbamat ("Thiobencarb"), S-4-Benzyl-diäthyl-thiocarbamat, 5-tert. Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-on ("Oxadiazon") oder N-(3,4-Dichlorphenyl-propionamid ("Propanil) verwendet werden.

Beispiel 19: Versuch mit Antidote und Herbizid mit in Wasser gesätem Reis. (Die Reissamen werden vorgequollen und direkt auf sehr nasse, sumpfbartige oder überflutete Böden gesät. Applikation der Antidote als Tankmischung.

Reissamen werden während 48 Stunden in Wasser vorgequollen. Plastik-Container (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden mit Erde gefüllt, in die die vorgequollenen Reissamen eingesät werden. Anschliessend wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstum der Reispflanzen sukzessive erhöht. 21 Tage danach wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen

(keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind in den untenstehenden Tabellen zusammengefasst.

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Pretolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 2 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 49 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 50 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 54 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 57 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 59 | 0.25 | 0.25 | 75 |
| 64 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 67 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 84 | 0.25 | 0.25 | 75 |
| 89 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 99 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 129 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 130 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 132 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 134 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 135 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 158 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 197 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 198 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 200 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 209 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 223 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |

- 56 -

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/hs | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 248 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 347 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 381 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 394 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 461 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 468 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 491 | 0.25 | 0.25 | 75 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid
"Butachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.5 | 0.15 | 37.5 |
| 2 | 0.75 | 0.75 | 50 |
| 49 | 0.75 | 0.75 | 50 |
| 50 | 0.75 | 0.75 | 37.5 |
| 53 | 0.75 | 0.75 | 62.5 |
| 54 | 0.75 | 0.75 | 62.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid
"Alachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.03 | 0.03 | 25 |
| 2 | 0.03 | 0.03 | 12.5 |
| 49 | 0.03 | 0.03 | 37.5 |
| 50 | 0.03 | 0.03 | 37.5 |
| 53 | 0.03 | 0.03 | 25 |
| 54 | 0.03 | 0.03 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.03 | 0.03 | 25 |
| 2 | 0.03 | 0.03 | 12.5 |
| 49 | 0.03 | 0.03 | 25 |
| 50 | 0.03 | 0.03 | 12.5 |
| 53 | 0.03 | 0.03 | 25 |
| 54 | 0.03 | 0.03 | 12.5 |

Herbizid: S-Ethyl-diisopropyl-thiocarbamat, "EPTC"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 25 |

Herbizid: S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropyl-phospho-thioat, "Piperophos"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.5 | 0.5 | 37.5 |

Herbizid: 5-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat
"Molinate"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 2 | 25 |

Herbizid: S-4-Chlorbenzyl-diäthylthiocarbamat
"Thiobencarb"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 4 | 4 | 37.5 |

Das Antidote, Verbindung Nr. 1, aber auch andere erfindungsgemässe 2-Phenyl-pyrimidine vermochten in diesem Versuch den Reis auch gegen die phytotoxische Wirkung von S-4-Benzyl-diäthylthiocarbamat und 5-tert.-Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxdiazol-2-on ("Oxdiazon"), zu schützen.

Beispiel 20: Versuch mit Antidote und Herbizid mit in Wasser gesätem Reis. Applikation der Antidote während der Samenquellung des Reises.

Reissamen werden während 48 Stunden mit Lösungen der als Antidote zu prüfenden Substanz von 100 ppm getränkt. Anschliessend werden die Samen etwa 2 Stunden trocknen gelassen, bis sie nicht mehr kleben. Plasrik Container (25 cm lang, 17 cm breit und 12 cm hoch) werden bis 2 cm unter dem Rand mit sandigem Lehm gefüllt. Die vorgequollenen Samen werden auf der Bodenfläche des Containers gesät und nun ganz schwach gedeckt. Die Erde wird in einem feuchten (nicht sumpfigen) Zustand gehalten. Dann wird das Herbizid in verdünnter Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Der Wasserstand wird entsprechend dem Wachstum sukzessive erhöht. 21 Tage danach wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit dem Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind in den untenstehenden Tabellen zusammengefasst.

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
 "Propolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 2 | 100 ppm | 0.25 | 75 |
| 49 | 100 ppm | 0.25 | 75 |
| 50 | 100 ppm | 0.25 | 87.5 |
| 53 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 54 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 57 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 59 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 64 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 67 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 84 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 89 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 99 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 128 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 130 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 132 | 100 ppm | 0.25 | 37.5 |
| 134 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 135 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 158 | 100 ppm | 0.25 | 75 |
| 197 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 198 | 100 ppm | 0.25 | 75 |

- 60 -

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 200 | 100 ppm | 0.25 | 75 |
| 209 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 223 | 100 ppm | 0.25 | 25 |
| 248 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 347 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 381 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 394 | 100 ppm | 0.25 | 50 |
| 461 | 100 ppm | 0.25 | 62.5 |
| 468 | 100 ppm | 0.25 | 75 |
| 491 | 100 ppm | 0.25 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid

"Butachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 ppm | 0.5 | 50 |
| 2 | 100 ppm | 0.5 | 50 |
| 49 | 100 ppm | 0.5 | 37.5 |
| 50 | 100 ppm | 0.5 | 50 |
| 53 | 100 ppm | 0.5 | 50 |
| 54 | 100 ppm | 0.5 | 50 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxyäthyl)acetanilid.

"Alachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 ppm | 0.03 | 50 |
| 2 | 100 ppm | 0.03 | 62.5 |
| 49 | 100 ppm | 0.03 | 50 |
| 50 | 100 ppm | 0.03 | 62.5 |
| 53 | 100 ppm | 0.03 | 62.5 |
| 54 | 100 ppm | 0.03 | 50 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 100 ppm | 0.03 | 12.5 |
| 49 | 100 ppm | 0.03 | 12.5 |

Herbizid: S-Ethyl-diisopropyl-thiocarbamat, "EPTC"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 100 ppm | 0.5 | 12.5 |

Herbizid: S-2-Methylpiperidino-carbonylmethyl-0,0-dipropyl-phosphorodithioate, "Piperophos"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1000 ppm | 6.5 | 37.5 |
| 1 | 100 ppm | 6.5 | 37.5 |
| 1 | 10 ppm | 6.5 | 25 |

Herbizid: S-Aethyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat
"Molinate"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1000 ppm | 8 | 62.5 |
| 1 | 100 ppm | 8 | 62.5 |
| 1 | 10 ppm | 8 | 62.5 |
| 1 | 1000 ppm | 2 | 37.5 |
| 1 | 100 ppm | 2 | 37.5 |
| 1 | 10 ppm | 2 | 37.5 |

Herbizid: S-4-Chlorbenzyl-diäthylthiocarbamat
 "Thiocarb"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1000 ppm | 8 | 37.5 |
| 1 | 100 ppm | 8 | 37.5 |
| 1 | 1000 ppm | 4 | 50 |
| 1 | 100 ppm | 4 | 50 |
| 1 | 10 ppm | 4 | 37.5 |
| 1 | 1000 ppm | 2 | 37.5 |
| 1 | 100 ppm | 2 | 25 |
| 1 | 10 ppm | 2 | 25 |

Ebenso wurde Reis vor der phytotoxischen Wirkung von S-Benzyl-diäthylthiocarbamat und 5-tert. Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxdiazol-2-on ("Oxdiazon") geschützt.

Beispiel 21: Versuch mit Antidote und Herbizid mit in Wasser gesättem Reis. Applikation von Antidote und Herbizid in Nährlösung.

Man verwendete Reissamen, die in den eingesetzten Konzentrationen des Herbizides erwartungsgemäss geschädigt werden sollten und sät sie in gekörntes Zonolith (= expandierter Vermikulit), das sich in einem an der Unterseite durchlöcherten Plastik-Blumentopf (oberer Durchmesser 6 cm) befindet. Dieser wird in einen zweiten durchsichtigen Plastik-Blumentopf (oberer Durchmesser 7 cm) gestellt, in den sich ca. 50 ml der mit Herbizid und Antidote vorbereiteten Nährlösung befindet, die nunmehr kapillar im Filtermaterial des kleineren Topfes aufsteigt und Samen und keimende Pflanzen benetzt. Täglich wird der Flüssigkeitsverlust mit einer Hewitt-Nährlösung auf 50 ml ergänzt. 3 Wochen nach Testbeginn wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten

Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Propolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge | Herbizid Aufwandmenge | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 | 10 ppm | 4 ppm | 75 |

Beispiel 22: Versuch mit Antidote und Herbizid mit trocken gesätem Reis (20 Tage nach der Saat, wenn die Reispflanzen das 3-Blatt Stadium erreicht haben, wird der Boden überflutet). Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung.

Reissamen der Sorte IR-36 werden in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) eingesät, bedeckt und leicht festgedrückt. Dann wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat (3-Blattstadium der Reispflanzen) wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser Höhe beschichtet. 30 Tage nach dem Verpflanzen wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Schutzwirkung). Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen festgehalten.

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Propolochlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 2 | 62.5 |
| 2 | 2 | 2 | 50 |
| 49 | 2 | 2 | 50 |
| 50 | 2 | 2 | 50 |

- 64 -

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 53 | 2 | 2 | 62.5 |
| 54 | 2 | 2 | 50 |
| 59 | 2 | 2 | 50 |
| 84 | 3 | 3 | 62.5 |
| 99 | 2 | 2 | 27.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid

"Butachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 3 | 3 | 25 |
| 2 | 3 | 3 | 25 |
| 49 | 3 | 3 | 37.5 |
| 50 | 3 | 3 | 37.5 |
| 53 | 3 | 3 | 25 |
| 54 | 3 | 3 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2,6-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid

"Alachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 49 | 0.5 | 0.5 | 12.5 |
| 50 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 54 | 0.5 | 0.5 | 25 |

Herbizid: 2-Chlor-6-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/hs | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 3 | 0.75 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-6-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid
"Acetochlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 2 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 49 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 50 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 54 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |

Herbizid: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin
"Trifluralin"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 37.5 |
| 2 | 1 | 1 | 25 |
| 50 | 1 | 1 | 12.5 |
| 53 | 1 | 1 | 25 |
| 54 | 1 | 1 | 37.5 |

Herbizid: 2,6-Dichlorbenzonitril, "Dichlobenil"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/hs | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,5 | 0.5 | 12.5 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 12.5 |
| 49 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 50 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 53 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 54 | 0.5 | 0.5 | 25 |

Herbizid: S-2,3,3-Trichlorallyl-di-isopropyl-thiocarbamate
"Tri-allate"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 4 | 4 | 12.5 |
| 2 | 4 | 4 | 25 |
| 49 | 4 | 4 | 12.5 |
| 50 | 4 | 4 | 25 |
| 53 | 4 | 4 | 25 |
| 54 | 4 | 4 | 25 |

Beispiel 23: Versuch mit Antidote und Herbizid mit trocken gesätem Reis. Applikation der Antidote als Saatbeizung.

Reissamen werden mit der als Antidote zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Dann werden Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird das Herbizid in einer verdünnten Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat (3-Blattstadium der Reispflanzen) wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser Höhe beschichtet. 30 Tage nach der

Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid
"Propolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge g pro kg Saatgut | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 g | 3 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge pro kg Saatgut | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 g | 0.5 | 62.5 |

Beispiel 24: Versuch mit Antidote und Herbizid in "Trockenreis".

(Der Reis wird trocken gesät, die Bewässerung erfolgt durch natürliche Regenfälle). Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung.

Reissamen werden in Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) eingesät, bedeckt und leicht festgedrückt. Dann wird die als Antidote zu prüfende Substanz als verdünnte Lösung zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung versprüht. 24 Tage nach der Saat wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind in den untenstehenden Tabellen zusammengefasst.

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid,
"Propolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 2 | 62.5 |
| 2 | 2 | 2 | 50 |
| 49 | 2 | 2 | 50 |
| 50 | 2 | 2 | 50 |
| 53 | 2 | 2 | 62.5 |
| 54 | 2 | 2 | 50 |
| 59 | 2 | 2 | 50 |
| 84 | 2 | 2 | 62.5 |
| 99 | 2 | 2 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)acetanilid
"Butolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 3 | 3 | 25 |
| 2 | 3 | 3 | 25 |
| 49 | 3 | 3 | 37.5 |
| 50 | 3 | 3 | 37.5 |
| 53 | 3 | 3 | 25 |
| 54 | 3 | 3 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2'.6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)acetanilid
"Alachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 49 | 0.5 | 0.5 | 12.5 |

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 50 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 54 | 0.5 | 0.5 | 25 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 3 | 0.75 | 37.5 |

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(äthoxymethyl)acet-o-toluidid
"Acetochlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 2 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 49 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 50 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 54 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |

Herbizid: 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin,
"Trifluralin"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 37.5 |
| 2 | 1 | 1 | 25 |
| 50 | 1 | 1 | 12.5 |
| 53 | 1 | 1 | 37.5 |
| 54 | 1 | 1 | 25 |

Herbizid: 2,6-Dichlorbenzonitril, "Dichlobenil"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,5 | 0.5 | 12.5 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 12.5 |
| 49 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 50 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 53 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 54 | 0.5 | 0.5 | 25 |

Herbizid: S-2,3-Dichlorallyl-di-isopropyl-thiocarbamate,
"Di-allate"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 4 | 4 | 12.5 |
| 2 | 4 | 4 | 25 |
| 49 | 4 | 4 | 12.5 |
| 50 | 4 | 4 | 25 |
| 53 | 4 | 4 | 25 |
| 54 | 4 | 4 | 25 |

Beispiel 25: Versuch mit Antidote und Herbizid in "Trockenreis".

Applikation der Antidote als Saatbeizung.

Reissamen der Sorte 1R-36 werden mit der als Antidote zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Roation gut zusammengemischt. Anschliessend werden Plastikcontainer (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird das Herbizid auf die Bodenoberfläche versprüht. 18 Tage nach der Saat wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid

- 71 -

allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind wie folgt.

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methylläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge g pro kg Saatgut | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 g | 0.5 | 62.5 |

Herbizid: 2-Chlor-2,6-diäthyl-N-(2"propyloxyäthyl)acetanilid
"Propolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge g pro kg Saatgut | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 2 g | 3 | 37.5 |

Beispiel 26: Versuche mit Antidote und Herbizid in Soja.

Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Blumentöpfe (oberer Durchmesser 6 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Sojasamen der Sorte "Hark" werden eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid in verdünnte Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche versprüht. 21 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 4-Amino-6-tert.butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-S-on, "Metribuzin"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,5 | 0,5 | 25 |

Beispiel 27: Versuch mit Antidote und Herbizid in Hirse (Sorghum).
Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Blumentöpfe (oberer Durchmesser 6 cm) werden mit sandiger Lehmerde gefüllt und Hirsesamen der Sorte "Funk G 522" werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid in verdünnter Lösung als Tankmischung auf die Bodenoberfläche versprüht. 14 Tage nach der Herbizidapplikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 468 | 1.5 | 1.5 | 37.5 |

Beispiel 28: Versuch mit Antidote und Herbizid in Weizen. Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Weizensamen werden in Plastiktöpfe, die 0,5 l Gartenerde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Auflaufen werden die Pflanzen im 2-3 Blattstadium mit den als Antidote zu prüfenden Substanzen zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung appliziert. 20 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent

bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: α -[4-(3',5'-Dichlorpyridyloxy-2'-)phenoxy]-propionsäure-(propinyl)ester

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 54 | 0.5 | 0.5 | 50 |
| 132 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 197 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| 461 | 0.5 | 0.5 | 37.5 |

Beispiel 29: Versuch mit Antidote und Herbizid in Getreide.

Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Weizen- oder Gerstensamen werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Gartenerde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung appliziert. 24 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Die Ergebnisse sind wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid, "Metolachlor"

Kultur Weizen (Sorte Farnese)

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 1 | 1 | 25 |

Kultur Gerste

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 1 | 25 |

Beispiel 30: Versuch mit Antidote und Herbizid in Mais.

Applikation von Antidote und Herbizid als Tankmischung im Voraufbau.

Maissamen der Sorte "LG 5" werden in Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm), die 0,5 l Gartenerde enthalten, im Gewächshaus ausgesät. Nach dem Bedecken der Samen wird die als Antidote zu prüfende Substanz zusammen mit dem Herbizid als Tankmischung auf die Bodenoberfläche appliziert. 18 Tage nach der Applikation wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl) acetanilid

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 2 | 2 | 25 |

Beispiel 31: Versuch mit Antidote und Herbizid in Mais.

Applikation der Antidote durch Saatbeizung.

Maissamen der Sorte "LG 5" werden mit der als Antidote zu prüfenden Substanz in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Plastiktöpfe (oberer Durchmesser 11 cm) werden mit Gartenerde gefüllt und die gebeizten Samen werden eingesät. Nach dem Bedecken der Samen wird das Herbizid im Voraufbau appliziert. 18 Tage nach der Herbizidapplika-

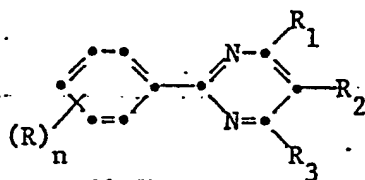
tion wird die Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit Herbizid allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum). Das Ergebnis ist wie folgt:

Herbizid: 2-Chlor-2',6'-dimethyl-N-(methoxyäthyl)acetanilid
"Dimetolachlor"

| Antidote Verbindung Nr. | Aufwandmenge kg/ha | Herbizid Aufwandmenge kg/ha | Schutzwirkung in % |
|----------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 2 | 2 | 0.5 | 25 |

Patentansprüche (für alle benannten Länder ausser Oesterreich)

1. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanze oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I behandelt



(I) ,

worin

n eine Zahl von 1 bis 5

R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, ein gegebenenfalls substituierter aliphatischer Oxy- oder Mercapto- oder Oxycarbonylrest, eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Carbonyl-, Thio-carbonyl-, Sulfamoyl- oder Ketalgruppe, den Diäthylphosphorsäurerest oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest,

R₁ und R₃ unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, Cyan, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Aminogruppe, eine aliphatische Oxy- oder Mercapto- oder Carbonylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,

R₂ Wasserstoff, Halogen sowie einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyrest bedeuten.

2. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanze oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, behandelt, worin

n eine Zahl von 1 bis 5,

R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, -XR₅, -NR₆R₇, -CO-A, -CS-NR₆R₇, -SO₂-NR₆R₇, C(OR₄)₂-R₄,

$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{R}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \\ \text{B} \end{array}$, $-\text{PO}(\text{OR}_4)_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}=\text{CR}_8\text{R}_9$, eine unsubstituierte

oder durch Halogen, $-\text{XR}_5$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{PO}(\text{OR}_4)_2$, $-\text{CO}-\text{A}$ oder Cyan
 substituierte C_1-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Cyclo-
 alkylgruppe oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder
 $-\text{XR}_5$ substituierte C_2-C_6 -Alkenyl-, C_3-C_6 -Cycloalkenyl- oder
 C_2-C_6 -Alkinylgruppe,

R_1 und R_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -
 Alkyl, Cyan, $-\text{CO}-\text{A}$, $-\text{NR}_6\text{R}_7$, $-\text{XR}_5$ oder unsubstituiertes oder
 durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Nitro oder $-\text{XR}_5$ substituiertes
 Phenyl,

R_2 Wasserstoff, Halogen, unsubstituiertes oder durch Halogen,
 C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Nitro oder $-\text{XR}_5$ substituiertes
 Phenyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder
 $-\text{XR}_5$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Cycloalkyl-, C_2-C_6 -
 Alkenyl- oder C_3-C_6 -Alkinylgruppe,

R_4 Wasserstoff, eine unsubstituierte oder durch Halogen, $-\text{CO}-\text{A}$,
 Hydroxy, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio oder $-\text{NR}_6\text{R}_7$ substituier-
 te C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Alkenyl- oder C_3-C_6 -Alkinylgruppe.

R_5 dasselbe wie R_4 , ausserdem C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkenyl-
 carbonyl oder C_3-C_6 -Alkinylcarbonyl.

R_6 und R_7 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_3-C_6 -Alkenyl,
 C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder
 durch $-\text{CO}-\text{A}$ substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, oder einer der Reste
 R_6 und R_7 bedeutet eine Gruppe $-\text{CO}-\text{A}$ oder $-\text{OR}_4$, oder R_6 und
 R_7 zusammen eine 4- bis 6-gliedrige Alkylenkette, die durch
 Sauerstoff, Schwefel, eine Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppe
 unterbrochen sein kann,

B eine verzweigte oder unverzweigte C_1-C_6 -Alkylenkette und

X Sauerstoff, Schwefel, $-\text{SO}-$ oder $-\text{SO}_2-$ bedeuten,

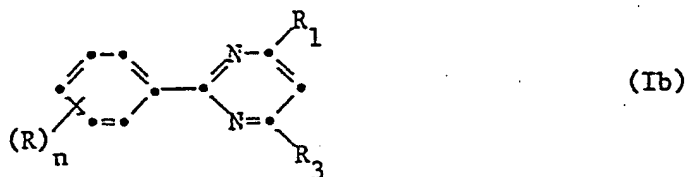
A die gleiche Bedeutung hab wie R_5 oder für $-\text{OR}_4$ oder $-\text{NR}_6\text{R}_7$
 steht,

R_8 unsubstituiertes oder durch C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, .

R_9 Wasserstoff oder dasselbe wie R_8 oder

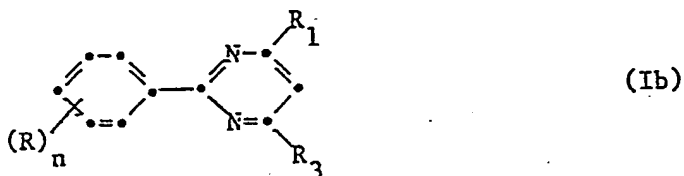
R_8 und R_9 zusammen eine 4- bis 5-gliedrige Alkylenkette bedeuten.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanzen oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel Ib



behandelt, worin R , R_1 , R_3 und n die im Anspruch 2 gegebene Bedeutung haben.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanzen oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel Ib



behandelt, worin

n eine Zahl von 1 bis 3,

R Wasserstoff, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Mercapto, eine C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_6 -Alkoxy oder C_1-C_6 -Alkylthiogruppe, die unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1-C_6 -Alkoxy substituiert ist, eine C_2-C_6 -Alkenyl-, C_2-C_6 -Alkynyl oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe, der Phenyl-, Carboxyl- oder Formylrest oder Aminorest, Carbamoylrest, eine C_1-C_6 -Alkylcarbonyl-, C_1-C_6 -Alkylamino-,

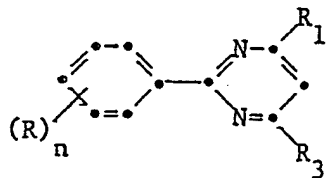
Di(C₁-C₆-Alkyl)amino-, Di(C₁-C₆-Alkyl)carbamoylgruppe oder zwei benachbarte Reste bilden eine C₁-C₆-Alkylendioxygruppe, R₁ und R₃ unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy bedeuten.

5. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phenylpyrimidin der Formel I gemäss Anspruch 2 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.

6. Mittel gemäss Anspruch 5 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phenylpyrimidin der Formel Ib gemäss Anspruch 3 enthält, worin n, R, R₁ und R₃ der im Anspruch 6 angegebenen Bedeutung entsprechen.

7. Mittel gemäss Anspruch 5 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phenylpyrimidin der Formel Ib gemäss Anspruch 4 enthält, worin n, R, R₁ und R₃ der im Anspruch 4 angegebenen Bedeutung entsprechen.

8. Neue Phenylpyrimidine der Formel Ib



(Ib)

worin n und R die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und R₁ und R₃ je Halogen bedeuten, mit Ausnahme der Verbindungen 2-Phenyl-4,6-difluorpyrimidin, 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin, 2-ortho-Tolyl-4,6-dichlorpyrimidin und denjenigen Verbindungen, in denen R₁ und R₃

je Chlor, R_2 Wasserstoff, $n = 1$ und R in 4-Stellung Chlor, C_1-C_3 -Alkyl, C_1-C_3 -Alkoxy oder eine Gruppe $-CCl_3$, $-CH_2Br$, $-COOH$ oder $-CH_2PO(OC_2H_5)_2$ oder R in 3-Stellung Methyl, Methoxy, Chlor, Fluor, Nitro, Amino, $-CCl_3$ oder $COOH$ oder $n = 2$ und R die Substituentenpaare 3,4-Dichlor-4-Methyl-3-nitro-, 3-Chlor-4-methyl oder 4-Aethoxy-3-nitro bedeuten.

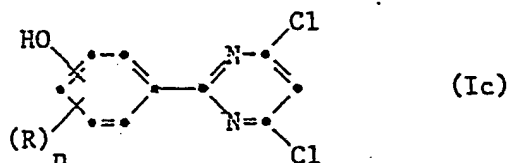
9. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Ib, worin R_1 Fluor, Brom oder Jod, R_2 Fluor, Chlor, Brom oder Jod bedeuten, während R und n die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, wobei R nicht Wasserstoff bedeuten darf, wenn R_1 und R_3 Fluor bedeuten.

10. 2-(p-Tolyl(-4,6-dibromopyrimidin gemäss Anspruch 9.

11. 2-Phenyl-4,6-dibromopyrimidin gemäss Anspruch 9.

12. 2-(4'-Chlorphenyl)-4-chlor-6-fluoropyrimidin gemäss Anspruch 9.

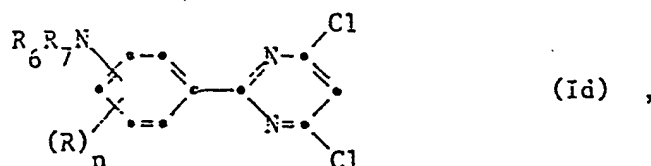
13. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Ic



worin n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet und R die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

14. 2-(4'-Hydroxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 13.

15. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Id

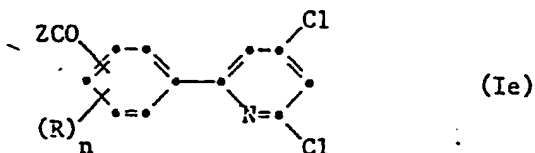


worin R, R_6 und R_7 die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und

n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

16. 2-(4'-Aminophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 15.

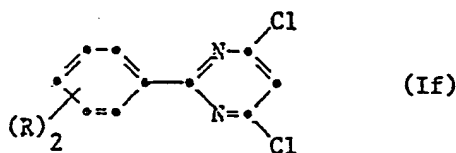
17. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Ic



worin Z einen Rest R_5 , NR_7R_8 , OR_4 , falls R_4 nicht Wasserstoff bedeutet, darstellt und R , R_4 , R_5 , R_6 und R_7 die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben und n eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

18. 2-(4'-Methoxycarbonyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 17.

19. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel If



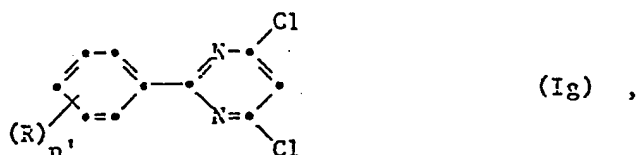
worin die R unabhängig voneinander die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben mit Ausnahme von Wasserstoff, sowie der Paare para, meta Dichlor, para Chlor/meta Methyl, para Methyl/meta Nitro oder para Aethoxy/meta Nitro.

20. 2-(3'-Chlor-4'-fluorophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 19.

21. 2-(3',5'-Dichlorophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 19.

22. 2-(3',5'-Dimethoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 19.

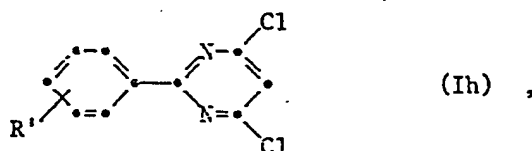
23. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Ig



worin R die im Anspruch 2 angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff und n' eine Zahl von 3,5 bedeutet.

24. 2-(3',4',5'-Trimethoxyphenyl)-4,6-dichlorpyrimidine gemäss Anspruch 23.

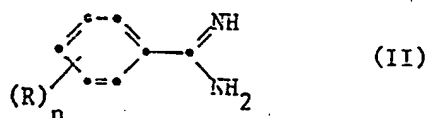
25. Neue Phenylpyrimidine gemäss Anspruch 8 der Formel Ih



worin R' Fluor in der ortho- oder para-Position zum Pyrimidylrest, Chlor in der ortho-Stellung zum Pyrimidylrest, Brom, Jod, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Difluorchlormethyl, Cyan oder einen Rest $-OR'_5$, $-SR_5$, $-SOR_5$, $-SO_2R_5$, $-NR_6R_7$, COA, $-CSNR_6R_7$, $-SO_2NR_6R_7$, $-C(OR_4)_2R_4$, $-C(R_4)_2$, $PO(OR_4)_2$, $-SO_3H$, $-N=CR_8R_9$,

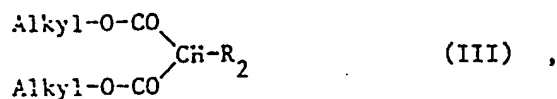
eine unsubstituierte C_3-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe oder eine durch $-XR_5$, $-NR_6R_7$, $-PO(OR_4)_2$, COA oder Cyan substituierte C_1-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe oder eine durch Halogen, $PO(OR_5)_2$ substituierte C_2-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe, eine unsubstituierte oder durch Halogen oder XR_5 substituierte C_2-C_6 -Alkenyl-, C_3-C_6 -Cycloalkenyl- oder C_2-C_6 -Alkinylgruppe, worin R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , A und B die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, während R'_5 eine unsubstituierte C_4-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Alkenyl-, oder C_3-C_6 -Alkinylgruppe, oder eine durch Halogen, $-CO-A$, Hydroxy, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkenylthio oder $-NR_6R_7$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Alkenylgruppe oder eine C_2-C_6 -Alkylcarbonyl-, C_3-C_6 -Alkenylcarbonyl- oder eine C_3-C_6 -Alkinylcarbonylgruppe bedeutet.

26. 2-(2'-Chlorophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
27. 2-(4'-Bromphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
28. 2-(3'-Methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
29. 2-(2'-Methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
30. 2-(3'-Fluorophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
31. 2-(4'-Fluorophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
32. 2-(4'-Aethinylphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
33. 2-(4'-Acetylamino-phenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
34. 2-(3'-Ureidophenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 25.
35. 2-(3'-Methoxyphenyl)-4,6-bromopyrimidin gemäss Anspruch 25.
36. 2-Phenyl-4,6-dichlor-5-formyl-pyrimidin gemäss Anspruch 25.
37. | Verfahren zur Herstellung der Phenylpyrimidine der Formel I,
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in alkoholisch-basischer
Lösung ein Phenylamidin der Formel II

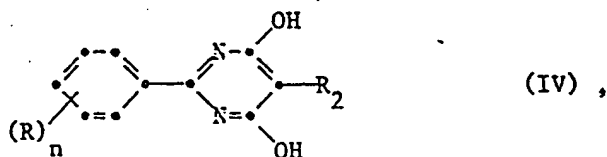


worin R und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem
Malonsäurediäthylester der Formel III kondensiert

- 84 -



worin R_2 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und dann gewünschtenfalls am erhaltenen 2-Phenyl-4,6-dihydroxypyrimidin der Formel IV



worin R , R_2 und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, die Hydroxylgruppen mittels Halogenierungsmitteln durch Halogenatome ersetzt und auch diese gewünschtenfalls durch weitere Reste R_1 und/oder R_3 ersetzt.

38. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen sowohl mit einem Herbizid als auch mit der genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

39. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreiden, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

40. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreiden, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Carbamat-, Thiocarbamat- oder Sulfinylcarbamat-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

41. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Diphenyläther- oder Nitrophenyläther-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

42. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Benzoessäure-Derivat oder -Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

43. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Triazin- oder Triazinon-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

44. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Nitroanilin-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

45. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Oxadiazolon-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

46. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Pyridyloxy-phenoxy-Derivat als Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

47. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Phosphorsäure-Derivat als Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

48. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man deren Anbaufläche oder ihre Samen mit einem Herbizid und einer genügenden Menge 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

49. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man deren Anbaufläche oder ihre Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

50. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reis, dessen Anbaufläche oder seine Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge 2-(4'-Tolyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

51. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reis, dessen Anbaufläche oder seine Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge 2-Phenyl-4,6-dibromopyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

52. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reis, dessen Anbaufläche oder seine Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge 2-(2'-Tolyl)-4,6-dibromopyrimidin gemäss Anspruch 1 behandelt.

53. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reis, dessen Anbaufläche oder seine Samen mit einer genügenden Menge 2-(4'-Chlorphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 1 behandelt.

54. Verfahren gemäss Anspruch 38 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reis, dessen Anbaufläche oder seine Samen mit einer genügenden Menge 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidin gemäss Anspruch 1 behandelt.

55. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(2"-propyloxyäthyl)acetanilid verwendet.

- 88 -

56. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxy-methyl)acetanilid verwendet.

57. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxy-methyl)acetanilid verwendet.

58. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)acet-o-toluidid verwendet.

59. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2'-propoxy-1-)methyläthyl)-acet-o-toluidid verwendet.

60. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2-butoxy-1-methyläthyl)acet-o-toluidid verwendet.

61. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man das Herbizid S-2-methyl-piperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropyl-phosphorodithioat verwendet.

62. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid S-4-Chlorbenzyl-diäthylthiocarbamat verwendet.

63. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man als Herbizid S-4-Benzyl-diäthyl-thiocarbamat verwendet.

64. Mittel gemäss Anspruch 5 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff-Komponente ein Herbizid und ein Phenylpyrimidin der Formel 1, Anspruch 1, als Gegenmittel im Verhältnis 100:1 bis

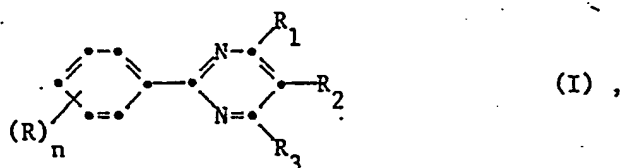
1:5 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.

65. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der Wirkung von pre-emergent applizierten Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man das Saatgut der Kulturpflanzen mit einer wirksamen Menge eines 2-Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, behandelt.

66. Saatgut von Nutzpflanzen, welches mit einer wirksamen Menge eines 2-Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, behandelt worden ist.

Patentansprüche (für Oesterreich)

1. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanze oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I behandelt



worin

n eine Zahl von 1 bis 5

R Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyan, $-XR_5$, $-NR_6R_7$, $-CO-A$, $-CS-NR_6R_7$, $-SO_2-NR_6R_7$, $C(OR_4)_2-R_4$,

$-C(R_4)_2$, $-PO(OR_4)_2$, $-SO_3H$, $-N=CR_8R_9$, eine unsubstituierte

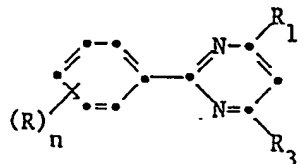
oder durch Halogen, $-XR_5$, $-NR_6R_7$, $-PO(OR_4)_2$, $-CO-A$ oder Cyan substituierte C_1-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Alkyl- oder C_3-C_6 -Cycloalkylgruppe oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder $-XR_5$ substituierte C_2-C_6 -Alkenyl-, C_3-C_6 -Cycloalkenyl- oder C_2-C_6 -Alkinylgruppe,

R_1 und R_3 unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, Cyan, $-CO-A$, $-NR_6R_7$, $-XR_5$ oder unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Nitro oder $-XR_5$ substituiertes Phenyl,

R_2 Wasserstoff, Halogen, unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Trifluormethyl, Nitro oder $-XR_5$ substituiertes Phenyl oder eine unsubstituierte oder durch Halogen oder $-XR_5$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Cycloalkyl-, C_2-C_6 -Alkenyl- oder C_3-C_6 -Alkinylgruppe,

- R_4 Wasserstoff, eine unsubstituierte oder durch Halogen, $-CO-A$, Hydroxy, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio oder $-NR_6R_7$ substituierte C_1-C_6 -Alkyl-, C_3-C_6 -Alkenyl- oder C_3-C_6 -Alkynylgruppe.
- R_5 dasselbe wie R_4 , ausserdem C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkenylcarbonyl oder C_3-C_6 -Alkynylcarbonyl.
- R_6 und R_7 unabhängig voneinander je Wasserstoff, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkynyl, C_3-C_6 -Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder durch $-CO-A$ substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, oder einer der Reste R_6 und R_7 bedeutet eine Gruppe $-CO-A$ oder $-OR_4$, oder R_6 und R_7 zusammen eine 4- bis 6-gliedrige Alkylenkette, die durch Sauerstoff, Schwefel, eine Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppe unterbrochen sein kann,
- B eine verzweigte oder unverzweigte C_1-C_6 -Alkylenkette und
- X Sauerstoff, Schwefel, $-SO-$ oder $-SO_2-$ bedeuten,
- A die gleiche Bedeutung hat wie R_5 oder für $-OR_4$ oder $-NR_6R_7$ steht,
- R_8 unsubstituiertes oder durch C_1-C_6 -Alkoxy substituiertes C_1-C_6 -Alkyl,
- R_9 Wasserstoff oder dasselbe wie R_8 oder
- R_8 und R_9 zusammen eine 4- bis 5-gliedrige Alkylenkette bedeuten;

2. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturpflanzen oder deren Samen mit einer ausreichenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel Ib



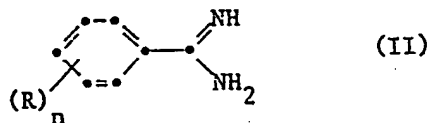
(Ib)

behandelt, worin R , R_1 , R_3 und n die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

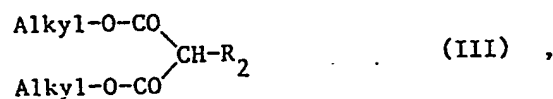
3. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phenylpyrimidin der Formel I gemäss Anspruch 1 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.

4. Mittel gemäss Anspruch 3 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der phytotoxischen Wirkung von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phenylpyrimidin der Formel Ib gemäss Anspruch 2 enthält, worin n, R, R₁ und R₃ der im Anspruch 6 angegebenen Bedeutung entsprechen.

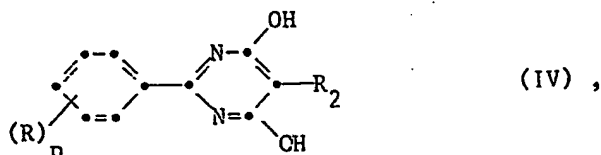
5. Verfahren zur Herstellung der Phenylpyrimidine der Formel I, Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in alkoholisch-basischer Lösung ein Phenylamidin der Formel II



worin R und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Malonsäurediäthylester der Formel III kondensiert



worin R₂ die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und dann gewünschtenfalls am erhaltenen 2-Phenyl-4,6-dihydroxypyrimidin der Formel IV



worin R , R_2 und n die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, die Hydroxylgruppen mittels Halogenierungsmitteln durch Halogenatome ersetzt und auch diese gewünschtenfalls durch weitere Reste R_1 und/oder R_3 ersetzt.

6. Verfahren zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen sowohl mit einem Herbizid als auch mit der genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreiden, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreiden, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Carbamat-, Thiocarbamat- oder Sulfinylcarbamat-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Diphenyläther- oder Nitrophenyläther-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Benzoessäure-Derivat oder -Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

11. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Triazin- oder Triazinon-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

12. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Nitroanilin-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

13. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Oxadiazolon-Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

14. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Pyridyloxy-phenoxy-Derivat als Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

15. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen, deren Anbaufläche oder deren Samen mit einem Phosphorsäure-Derivat als Herbizid und einer genügenden Menge eines Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel behandelt.

16. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man deren Anbaufläche oder ihre Samen mit einem Herbizid und einer genügenden Menge 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

17. Verfahren gemäss Anspruch 6 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturen von Getreide, Reis, Mais, Hirse und Soja, dadurch gekennzeichnet, dass man deren Anbaufläche oder ihre Samen mit einem Chloracetanilid-Herbizid und einer genügenden Menge 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin gemäss Anspruch 1 als Gegenmittel behandelt.

18. Mittel gemäss Anspruch 3 zum selektiven Bekämpfen von mono- und dikotylen Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff-Komponente ein Herbizid und ein Phenylpyrimidin der Formel I, Anspruch 1, als Gegenmittel im Verhältnis 100:1 bis 1:5 enthält, zusammen mit einem geeigneten Trägermaterial.

19. Verfahren gemäss Anspruch 1 zum Schützen von Kulturpflanzen vor der Wirkung von pre-emergent applizierten Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man das Saatgut der Kulturpflanzen mit einer wirksamen Menge eines 2-Phenylpyrimidins der Formel I, Anspruch 1, behandelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0055693

Nummer der Anmeldung

EP 81 81 0505

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1) |
|---|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| Y | US - A - 3 503 976 (F. REICHENEDER et al.) * Spalten 1-5, 8-11 * & DE - A - 1 670 069 & DE - A - 1 670 070 & DE - A - 1 670 072 -- | 1,3-7 | C 07 D 239/30 A 01 N 25/32 C 07 D 405/10 |
| Y | FR - A - 2 182 994 (B.A.S.F.) * Seiten 1,4-6,11-14,23,24 * & DE - A - 2 219 841 -- | 1,3-7 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 1) |
| Y | EP - A - 0 020 298 (CIBA) * Seiten 22,23, Formel 231 * -- | 8,2,9 | C 07 D 239/020 A 01 N 25/00 |
| Y | US - A - 3 498 984 (A.A. SANTILLI, DONG H. KIM) * Spalten 1-15 * -- | 8,2,37 | |
| Y | FR - A - 672 216 (I.G. FARBEN) * Spalte 1 * & DE - C - 520 854 -- | 2,8,9 | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischentliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument |
| Y | FR - A - 1 469 787 (B.A.S.F.) * Seiten 1,2,4,5 * -- | 8,17,2 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | 8: Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 2-4-1982 | FRANÇOIS | |

| EINSCHÜBGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|----------------------|--|-------------------|---|
| Kategorie | Bezeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der abgetragenen Teile | betrifft Anspruch | |
| Y | <u>DE - A - 2 202 820 (B.A.S.F.)</u> * Seiten 1-14 * ----- | 2,8,9 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| | | | |

ABSTRACT

Text Not Available.

CLAIMS

corresponding document: **US4493726**

What is claimed is:

1. In a herbicidal composition the improvement which reduces damage to cultivated plants by said composition, which improvement comprises the admixture in said composition of a compound of the formula: ##STR60## wherein each of R1 and R3 independently of the other is chloro, bromo or fluoro; each R independently is hydrogen, methyl, chloro, bromo, fluoro, methoxy, nitro, hydroxy, trifluoromethyl, ethynyl, amino, acetamido, carboxy, carbomethoxy or acetamidofonyl; and n is 1 or 2, wherein the ratio of herbicide to said compound is from 100:1 to 1:5.
2. The improved composition according to claim 1 wherein n is 1 and R is in the para-position.
3. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-phenyl-4,6-dichloropyrimidine.
4. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-phenyl-4,6-dibromopyrimidine.
5. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-para-tolyl-4,6-dichloropyrimidine.
6. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-(4-chlorophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.
7. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine.
8. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-(4-hydroxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine.
9. The improved composition according to claim 1 wherein said compound is 2-(3-nitrophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.
10. In the method of controlling weed growth in cultivated plants through the application of a herbicide, the improvement which comprises applying to the cultivated plants, their seeds or seedlings, or to the environs of their growth an amount of a compound of a formula: ##STR61## wherein each of R1 and R3 independently of the other is chloro, bromo or fluoro; each R independently is hydrogen, methyl, chloro, bromo, fluoro, methoxy, nitro, hydroxy, trifluoromethyl, ethynyl, amino, acetamido, carboxy, carbomethoxy or acetamidofonyl; and n is 1 or 2, which amount is sufficient to protect said cultivated plants from the action of said herbicide.
11. The improvement according to claim 10 which comprises treating the seeds of said cultivated plants with said compound and thereafter treating the crop grown from said seeds or their environs with said

herbicide.

12. The improvement according to claim 10 wherein the cultivated plant is cereal, maize, sorghum or soybean.

13. The improvement according to claim 10 wherein the herbicide is 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2"-propoxyethyl)acetanilide.

14. The improvement according to claim 10 wherein the herbicide is 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl)acetanilide.

15. The improvement according to claim 10 wherein the herbicide is 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide.

16. The improvement according to claim 10 wherein the herbicide is 2-chloro-6'-ethyl-N-(2"-methoxy-1"-methylethyl)-acet-o-toluide.

17. The improvement according to claim 10 wherein the herbicide is 2-chloro-6'-ethyl-N-(2'-propoxy-1-methylethyl)-acet-o-toluide.

18. The improvement according to claim 1 wherein the herbicide is 2-chloro-6'-ethyl-N-(2-butoxy-1-methylethyl)-acet-o-toluide.

19. The improvement according to claim 1, wherein the herbicide is S-2-methyl-piperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropylphosphorodithoate.

20. The improvement according to claim 1, wherein the herbicide is S-4-chlorobenzyl-diethylthiocarbamate.

21. The improvement according to claim 1, wherein the herbicide is S-4-benzyl-diethylthiocarbamate.

22. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-phenyl-4,6-dichloropyrimidine.

23. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-phenyl-4,6-dibromopyrimidine.

24. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-phenyl-4,6-dichloropyrimidine.

25. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-(4-chlorophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

26. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

27. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-(4-hydroxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

28. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-(3-nitrophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

29. The improvement according to claim 2 wherein said compound is 2-(3-chloro-4-fluorophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

DESCRIPTION

corresponding document: **US4493726**

The present invention relates to a method of and a composition for protecting cultivated plants from the phytotoxic effects of herbicides. In the method of this invention, the phenylpyrimidines of the formula I below are applied to the crops of cultivated plants simultaneously or shortly afterwards with the herbicide, or a composition which, in addition to containing the herbicide, also contains a **phenylpyrimidine of the formula I, is applied to the crops. The invention also relates to the compositions which contain phenylpyrimidines of the formula I.**

The phenylpyrimidines of this invention have the formula I ##STR2## in which

n is an integer from 1 to 5,

R is hydrogen, halogen, cyano, nitro or hydroxyl, a C1 -C6 alkyl, C1 -C6 alkoxy or C1 -C6 alkylthio group, which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by halogen, C1 -C6 alkoxy, C2 -C12 alkoxyalkyl, C1 -C6 alkylcarbonyl, C1 -C6 alkylcarbonyloxy, C1 -C6 alkoxycarbonyl, C2 -C6 alkenylcarbonyl or C2 -C6 alkynylcarbonyl, di(C1 -C6)alkylamino, C1 -C6 alkylendioxy, phosphonyl or C1 -C6 alkylphosphonyl; or R is a C2 -C6 alkenyl or C2 -C6 alkenyloxy group or the formyl or carboxyl group; or it is a carbonyl or carbonyloxy group which is substituted by C1 -C6 alkyl, C1 -C6 haloalkyl, C1 -C6 alkoxy, C2 -C6 alkenyl, C2 -C6 alkynyl, amino, di(C1 -C6)alkylamino, or by a 5- to 6-membered saturated heterocyclic ring which is bound through the nitrogen atom; or it is an amino group which is unsubstituted or substituted by C1 -C6 alkyl, C1 -C6 alkoxy, C1 -C6 alkylcarbonyl; or is an ureido radical which is unsubstituted or substituted by C1 -C6 alkyl or C1 -C6 alkoxy or it is the sulfonyl, a C1 -C6 alkylsulfonyl, sulfamoyl, C1 -C6 alkylsulfamoyl or C1 -C6 alkylcarbonylsulfamoyl-rest,

R1 and R3, each independently of the other, are halogen, cyano, hydroxyl, sulfhydryl, a C1 -C6 alkyl, C1 -C6 alkoxy or C1 -C6 alkylthio radical, which is unsubstituted or substituted by halogen or C1 -C6 alkoxy; a C2 -C6 alkenyl or C2 -C6 alkynyl radical, or a C3 -C6 cycloalkyl radical, an amino, C1 -C6 alkylamino or di(C1 -C6)alkylamino group, a 5- to 6membered saturated heterocyclic ring which is bound through the nitrogen atom; a phenyl or phenoxy-rest and

R2 is hydrogen, halogen, C1 -C6 alkyl, C1 -C6 haloalkyl or phenyl.

Alkyl by itself or as moiety of another substituent comprises branched or unbranched alkyl groups which contain the indicated number of carbon atoms. Examples of such alkyl groups are: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, as well as the higher homologs amyl, isoamyl, hexyl, heptyl, octyl, together with their isomers. The alkenyl and alkynyl groups can likewise be straight chain or branched. Cycloalkyl groups are cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl.

The phenylpyrimidines of the formula I are most suitable for protecting cultivated plants such as sorghum, rice, maize, cereals (wheat, rye, barley, oats), cotton, sugar beet, sugar cane, soybeans etc., from attack by aggressive agrochemicals, especially by herbicides belonging to a wide variety of compound classes, e.g. triazines, phenylurea derivatives, carbamates, thiocarbamates, haloacetanilides, halophenoxyacetates, substituted phenoxyphenoxyacetates and -propionates, substituted pyridyloxyphenoxyacetates and -propionates, benzoic acid derivatives etc., where these compounds do not have a selective action or do not act selectively enough, i.e. where they also damage the cultivated plants to a greater or lesser extent in addition to the weeds to be controlled. The invention also relates to

compositions which contain these phenylpyrimidines of the formula I, together with herbicides.

Particularly suitable antidotes are the phenylpyrimidines of the formula I, wherein n is an integer of from 1 to 5, R is hydrogen, halogen, cyano, nitro, hydroxyl, C1 -C6 alkyl, C1 -C6 alkoxy, C1 -C6 haloalkyl, C2 -C6 alkenyl, C2 -C6 haloalkenyl, C2 -C6 alkynyl, amino, C1 -C6 alkylamino, C1 -C6 alkylcarbonylamino, carboxy, C1 -C6 alkylcarbonyl, C1 -C6 alkoxycarbonyl, sulfonyl, C1 -C6 alkylsulfonyl, sulfamoyl, C1 -C6 alkylsulfamoyl, C1 -C6 alkylcarbonylsulfamoyl, R1 and R3 independently of each other are halogen and R2 is hydrogen or chlorine.

Important compounds are phenylpyrimidines of the formula I, wherein n is 1 and R is in the para-position to the pyrimidine-rest and represents hydrogen, halogen, C1 -C6 alkyl, hydroxyl, C1 -C6 alkoxy; R1 and R3 are halogen and R2 is hydrogen, especially

2-phenyl-4,6-dichloropyrimidine,
 2-phenyl-4,6-dibromopyrimidine,
 2-para-tolyl-4,6-dichloropyrimidine,
 2-(4-chlorophenyl)-4,6-dichloropyrimidine,
 2-(4-methoxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine,
 2-(4-hydroxyphenyl)-4,6-dichloropyrimidine,
 2-(3-nitrophenyl)-4,6-dichloropyrimidine and
 2-(3-chloro-4-fluorophenyl)-4,6-dichloropyrimidine.

Various compounds which are able to antagonise specifically the harmful effects of a herbicide on cultivated plants have already been proposed as safeners or antidotes, i.e. compounds which protect cultivated plants without noticeably influencing the herbicidal action on the weeds which it is desired to control. Depending on their properties, such antidotes, also known as safeners, can be used for pretreating the seeds of the cultivated plants (dressing seeds or seedlings) or before sowing seeds in furrows, or as tank mixture together with the herbicide, before or after emergence of the plants.

For example, British patent specification No. 1,277,557 discloses the treatment of seed and seedlings of wheat and sorghum with certain esters and amides of oxamic acid from attack by N-methoxymethyl-2',6'-diethyl-chloroacetanilide (Alachlor). Other publications (German Offenlegungsschrift specification Nos. 1 952 910 and 2 245 471, and French patent specification No. 2 021 611), propose antidotes for the treatment of cereals, maize seeds and rice seeds to protect them from attack by herbicidal thiocarbamates. In German patent specification No. 1 576 676 and U.S. Pat. No. 3,131,509, hydroxyaminoacetanilides and hydantoins are suggested for protecting cereal seeds against carbamates such as IPC, CIPC, etc. Further development, however, has shown all these preparations to be unsatisfactory.

Surprisingly, phenylpyrimidines of the formula I have the property of protecting cultivated plants from attack by aggressive agrochemicals, in particular from herbicides belonging to a wide range of compound classes, for example chloroacetanilides, chloroacetamides, carbamates and thiocarbamates, diphenyl ethers and nitrodiphenyl ethers, benzoic acid derivatives, triazines and triazinones, phenylureas, nitroanilines, oxdiazolones, pyridyloxyphenoxy derivatives, phosphates and pyrazoles, where these compounds are not tolerated or are insufficiently tolerated by the cultivated plants.

The phenylpyrimidines of this invention preferably protect herbicides belonging to the classes of the chloroacetanilides, chloroacetamides, thiocarbamates, and phosphates.

Depending on the particular purpose, a safener or antidote of the formula I can be used for pretreating the seeds of the cultivated plant or incorporated in the soil before or after sowing, or else applied by itself alone or together with the herbicide before or after emergence of the plants. In principle, therefore,

the treatment of the plant or seeds can be carried out independently of the time of application of the phytotoxic chemical. However, the treatment can also be carried out simultaneously (tank mixture). Preemergence treatment includes both the treatment of the crop area before sowing (ppi=preplant incorporation), and the treatment of the sown crop areas in which the plants have not yet emerged.

The rates of application in which the antidote is employed in relation to the herbicide depend largely on the mode of application. Where a field treatment is carried out, either as tank mixture or if herbicide and antidote are applied separately, the ratio of antidote to herbicide is usually from 1:100 to 10:1, with the preferred range however being from 1:5 to 8:1, most preferably 1:1.

When dressing seeds and taking similar protective measures, however, much smaller amounts of antidote are required in comparison e.g. with the amounts of herbicide employed later per hectare of crop area. For seed dressing, 0.1 to 10 g of antidote is usually required per kg of seeds, with the preferred amount being from 1 to 2 g. If the antidote is to be applied shortly before sowing by seed soaking, then e.g. antidote solutions which contain the active ingredient in a concentration of 1-10000 ppm, preferably 100-1000 ppm, are used.

Protective measures such as seed dressing with an antidote of the formula I and a possible later field treatment with agrochemicals, normally follow at a greater interval of time. Pretreated seeds and plants can come into contact later with different chemicals in agriculture, horticulture and forestry.

Accordingly, the invention also relates to plant protection compositions which contain, as active ingredient, an antidote of the formula I together with conventional carriers. If appropriate or desired, such compositions can additionally be mixed with the chemical against the action of which it is desired to protect the cultivated plant, for example with a herbicide.

Cultivated plants within the scope of this invention are all plants which, in any form, can be harvested (seeds, roots, stalks, tubers, leaves, blossoms) and from which extracts can be obtained (oils, sugar, starch, protein) and which for this purpose are cultivated and tended. To these plants belong e.g. all species of cereals such as wheat, rye, barley and oats, and also in particular rice, sorghum, cotton, sugar beet, sugar cane, soybeans, beans and peas.

The antidote will be employed wherever it is intended to protect a cultivated plant from the phytotoxicity of a chemical.

The following compounds are cited as examples of herbicides against whose effects it is desired to protect cultivated plants:

Chloracetanilides: 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2"-propoxyethyl)acetanilide ("Propachlor"), 2-chloro-6'-ethyl-N-(2"-methoxy-1"-methylethyl)-acet-o-toluidide ("Metolachlor"), 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl)acetanilide ("Butachlor"), 2-chloro-6'-ethyl-N-(ethoxymethyl)acet-o-toluidide ("Acetochlor"), 2-chloro-6'-ethyl-N-(2"-propoxy-1"-methylethyl)acet-o-toluidide, 2-chloro-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxy-1"-methylethyl)acetanilide, 2-chloro-2',6'-dimethyl-N-(2"-methoxyethyl)acetanilide ("Dimethachlor"), 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acetanilide, 2-chloro-6'-ethyl-N-(pyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidide, 2-chloro-6'-ethyl-N-(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)acet-o-toluidide, 2-chloro-6'-ethyl-N-(2"-butoxy-1"-methylethyl)acet-o-toluidide ("Metazolachlor"), 2-chloro-6'-ethyl-N-(2"-butoxy-1"-(methylethyl)acet-o-toluidide, 2-chloro-2'-trimethylsilyl-N-(butoxymethyl)acetanilide, 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(methoxymethyl)acetanilide ("Alachlor") and 2-chloro-2',6'-diethyl-N-(ethoxycarbonylmethyl)acetanilide.

Chloroacetamides: N-[1-isopropyl-2-methylpropen-1yl-(1)]-N-(2'-methoxyethyl)-chloroacetamide .

Carbamates and thiocarbamates: N(3',4'-dichlorophenyl)propionanilide ("Propanil"), S-4-chlorobenzyl-diethyl-thiocarbamate ("Thiobencarb"), S-ethyl-N,N-hexamethylene-thiocarbamate ("Molinate"), S-ethyl-dipropyl-thiocarbamate ("EPTC"), N,N-di-sec-butyl-S-benzyl-thiocarbamate (Drepamon), S-(2,3-dichloroallyl)-diisopropylthiocarbamate and S(2,3,3-trichloroallyl)-diisopropylthiocarbamate ("Di- and Tri-allate"), 1-(propylthiocarbonyl)-decahydroquinaldine, S-4-benzyl-diethylthiocarbamate and also corresponding sulfinylcarbamates.

Diphenylethers and nitrodiphenyl ethers: 2,4-dichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether ("Nitrofen"), 2-chloro-1-(3'-ethoxy-4'-nitrophenoxy)-4-trifluoromethylbenzene ("Oxyfluorfen"), 2',4'-dichlorophenyl-3-methoxy-4-nitrophenyl ether ("Chlormethoxinyl"), methyl 2-[4'-(2",4"-dichlorophenoxy)phenoxy]propionate, N-(2'-methoxyethyl)-2-[5'-(2"-chloro-4"-trifluoromethylphenoxy)phenoxy]propionamide.

Benzoic acid derivatives: methyl 5-(2',4'-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate ("Bifenox"), 5-(2'-chloro-4'-trifluoromethylphenoxy)-2-nitrobenzoic acid ("Acifluorfen"), 2,6-dichlorobenzonitrile ("Dichlobenil").

Triazines and triazinones: 2,4-bis(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine ("Prometryn"), 2,4-bis(ethylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine ("Simetryn"), 2-(1',2'-dimethylpropylamino)-4-ethylamino-6-methylthio-1,3,5-triazine ("Dimethametryn"), 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one ("Metribuzin").

Phenylureas: N-(3'-isopropylphenyl)-N',N'-dimethyl urea ("Isoproturon"), N-(3',4'-dimethylbenzyl)-N'-4-tolyl urea ("Dimuron"), N-(3'-chloro-4'-isopropylphenyl)-N',N'-(3-methyl-pentamethylen-1,5-yl) urea.

Nitroanilines: 2,6-dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluoromethylaniline ("Trifluralin"), N-(1'-ethylpropyl)-2,5-dinitro-3,4-xylidine ("Pendimethalin").

Oxadiazolones: 5-tert-butyl-3-(2',4'-dichloro-5'-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-one ("Oxdiazon").

Pyridyloxyphenoxy derivatives: 2-propinyl-2-[4'-(3",5"-dichloropyridyl-2"-oxy)phenoxy]-propionate.

Phosphates: S-2-methylpiperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropylphosphoro-dithioate ("Piperophos").

Pyrazoles: 1,3-dimethyl-4-(2',4'-dichlorobenzoyl)-5-(4'-tolylsulfonyloxy)pyrazole.

The phenylpyrimidines of the formula I which act as antidotes may optionally be employed after application of the agrochemical or also simultaneously with it.

Many phenylpyrimidines of this invention are novel, whilst others are known compounds.

Phenylpyrimidines are used as intermediates in the manufacture of dyes, in which connection attention is drawn to e.g. British patent specification No. 1,502,912 or to published European patent application Nos. 20 298 and 31 796. They are also known as intermediates of pharmacologically active compounds, q.v. J. Med. Chem. 1978 (21), pp. 123-126, or they are met with elsewhere in the chemical literature, q.v. Bull. Soc. Chem. Jap. 44 (8), pp. 2182-5.

The phenylpyrimidines of the formula I can be obtained by known synthesis routes. The 2-phenylpyrimidine ring is formed e.g. by condensation of a phenylamidine with a malonic acid derivative.

The 2-phenylpyrimidines are obtained by condensing a phenylamidine with dialkyl malonate in alcoholic solution in the presence of a base ##STR3## and then, if desired, replacing the hydroxyl

groups of the resultant 2-phenyl-4,6-dihydroxypyrimidine of the formula IV by halogen atoms with a halogenating agent (phosphoroxo chloride, phosphoroxo bromide, sulfonyl chloride, bromosuccinimide etc.) and, if desired, replacing these halogen atoms in turn by further radicals R1 and R3.

If R2 is hydrogen, this can be replaced e.g. by treatment with chlorine or bromine in a polar solvent, e.g. glacial acetic acid.

The halogen atoms in the positions 4, 5, and 6 of the pyrimidine ring can in turn be replaced, in known manner, by alcohols, mercaptans or amines.

The following publications, for example, are cited as references: J. Chem. Soc. 1965, pp. 5467-5473, J. prakt. Chem. 312 (1970), pp. 494-506, J. Chem. Soc. Perkin Trans.1 1977, pp. 2285-6.

Phenylpyrimidines in which R1 is an alkyl or phenyl group are obtained e.g. by condensation of a phenylamidine with an alkyl ester of an acetoacetic acid: ##STR4## Here too the --OH group can be replaced in known manner by a halogen atom, which in turn can be replaced by an alcohol, a thiol or an amine.

It is also possible to prepare e.g. 2-phenyl-4,6-dichloropyrimidine and 2-phenyl-4-chloro-6-hydroxypyrimidines by reaction of chlorobenzylidene-carbamoyl chlorides with an aliphatic nitrile in the presence of hydrogen chloride: ##STR5## q.v. Bull. Soc. Chem. Japan 44 (1971), pp. 2182-2185.

2-Phenyl-4,6-dichloropyrimidine can be obtained e.g. in accordance with Ang. Chemie 89 (1977), pp. 816-817, e.g. by condensation of a N-phenyl cyanamide and a N,N-dialkyl amide in POCl₃ at 100 DEG C.: ##STR6##

In the above formulae, R, R2 and n are as defined for formula I.

The synthesis of such compounds or the exchange of radicals R1, R2 and R3 by other substituents cited in the definition are procedures which are known per se. As regards the preparation of these compounds attention is drawn to the Examples or to the literature. A further reference is also "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", 16, Interscience Publishers, New York 1962, pp. 119 ff.

The compounds of formula I can be used by themselves alone or together with the compounds which it is desired to antagonise.

The compounds of the formula I are used in unmodified form or preferably together with the adjuvants conventionally employed in the art of formulation, and are therefore formulated in known manner to emulsifiable concentrates, directly sprayable or dilutable solutions, dilute emulsions, wettable powders, soluble powders, dusts, granulates, and also encapsulations in e.g. polymer substances. Just like the nature of the compositions, the methods of application, such as spraying, atomising, dusting, scattering or pouring, are chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances.

The formulations, i.e. the compositions or preparations containing the compound (active ingredient) of the formula I and, where appropriate, a solid or liquid adjuvant, are prepared in known manner, e.g. by homogeneously mixing and/or grinding the active ingredients with extenders, e.g. solvents, solid carriers and, where appropriate, surface-active compounds (surfactants).

Suitable solvents are: aromatic hydrocarbons, preferably the fractions containing 8 to 12 carbon atoms, e.g. xylene mixtures or substituted naphthalenes, phthalates such as dibutyl phthalate or dioctyl phthalate, aliphatic hydrocarbons such as cyclohexane, or paraffins, alcohols and glycols and their ethers

and esters, such as ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl or monoethyl ether; ketones such as cyclohexanone, strongly polar solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide or dimethyl formamide; as well as epoxidised vegetable oils such as epoxidised coconut oil or soybean oil; or water.

The solid carriers used e.g. for dusts and dispersible powders are normally natural mineral fillers such as calcite, talcum, kaolin, montmorillonite or attapulgite. In order to improve the physical properties it is also possible to add highly dispersed silicic acid or highly dispersed absorbent polymers. Suitable granulated adsorptive carriers are porous types, for example pumice, broken brick, sepiolite or bentonite; and suitable nonsorbent carriers are materials such as calcite or sand. In addition, a great number of pregranulated materials of inorganic or organic nature can be used, e.g. especially dolomite or pulverised plant residues.

Depending on the nature of the compound of formula I to be formulated, suitable surface-active compounds are nonionic, cationic and/or anionic surfactants having good emulsifying, dispersing and wetting properties. The term "surfactants" will also be understood as comprising mixtures of surfactants.

Suitable anionic surfactants can be both water-soluble soaps and water-soluble synthetic surface-active compounds.

Suitable soaps are the alkali, alkaline earth or unsubstituted or substituted ammonium salts of higher fatty acids (C10 -C22), e.g. the sodium or potassium salts of oleic or stearic acid, or of natural fatty acid mixtures which can be obtained e.g. from coconut oil or tallow oil. Mention may also be made of fatty acid methyltaurin salts.

More frequently, however, so-called synthetic surfactants are used, especially fatty sulfonates, fatty sulfates, sulfonated benzimidazole derivatives or alkylarylsulfonates.

The fatty sulfonates or sulfates are usually in the form of alkali, alkaline earth or unsubstituted or substituted ammonium salts and contain a C8 -C22 alkyl radical which also includes the alkyl moiety of acyl radicals, e.g. the sodium or calcium salt of lignosulfonic acid, of dodecylsulfate or of a mixture of fatty alcohol sulfates obtained from natural fatty acids. These compounds also comprise the salts of sulfuric acid esters and sulfonic acids of fatty alcohol/ethylene oxide adducts. The sulfonated **benzimidazole derivatives preferably contain 2 sulfonic acid groups and one fatty acid radical containing 8 to 22 carbon atoms. Examples of alkylarylsulfonates are the sodium, calcium or triethanolamine salts of dodecylbenzenesulfonic acid, dibutyl-naphthalenesulfonic acid, or of a naphthalenesulfonic acid/formaldehyde condensation product. Also suitable are corresponding phosphates, e.g. salts of the phosphoric acid ester of an adduct of p-nonylphenol with 4 to 14 moles of ethylene oxide.**

Non-ionic surfactants are preferably polyglycol ether derivatives of aliphatic or cycloaliphatic alcohols, or saturated or unsaturated fatty acids and alkylphenols, said derivatives containing 3 to 30 glycol ether groups and 8 to 20 carbon atoms in the (aliphatic) hydrocarbon moiety and 6 to 18 carbon atoms in the alkyl moiety of the alkylphenols.

Further suitable non-ionic surfactants are the water-soluble adducts of polyethylene oxide with **polypropylene glycol, ethylenediaminepolypropylene glycol and alkylpolypropylene glycol containing 1 to 10 carbon atoms in the alkyl chain, which adducts contain 20 to 250 ethylene glycol ether groups and 10 to 100 propylene glycol ether groups. These compounds usually contain 1 to 5 glycol units per propylene glycol unit.**

Representative examples of non-ionic surfactants are nonylphenol-polyethoxyethanols, castor oil

polyglycol ethers, polypropylene/polyethylene oxide adducts, tributylphenoxypolyethoxyethanol, polyethylene glycol and octylphenoxypolyethoxyethanol. Fatty acids esters of polyoxyethylene sorbitan and polyoxyethylene sorbitan trioleate are also suitable non-ionic surfactants.

Cationic surfactants are preferably quaternary ammonium salts which contain, as N-substituent, at least one polyglycol ether or C8 -C22 alkyl radical and, as further substituents, lower unsubstituted or halogenated alkyl, benzyl or lower hydroxyalkyl radicals. The salts are preferably in the form of halides, methylsulfates or ethylsulfates, e.g. stearyltrimethylammonium chloride or benzyldi(2-chloroethyl) ethylammonium bromide.

The surfactants customarily employed in the art of formulation are described e.g. in the following publications: "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ringwood, N.J., 1979; Sisely and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chemical Publishing Co. Inc., New York, 1964.

The pesticidal formulations will normally contain 0.1 to 99%, preferably 0.1 to 95%, of a compound of the formula I, 1 to 99% of a solid or liquid adjuvant, and 0 to 25%, preferably 0.1 to 25%, of a surfactant. Whereas commercial products will be preferably formulated as concentrates, the end user will normally employ dilute formulations.

The compositions can also contain further ingredients such as stabilisers, antifoams, viscosity regulators, binders, adhesives, as well as fertilisers or other active compounds, in order to attain special effects.

In the following Examples parts and percentages are by weight.

Preparatory Examples

Example 1

2-p-Tolyl-4,6-bis-isopropoxypyrimidine ##STR7##

(a) 21.16 g of sodium are dissolved in anhydrous isopropanol and to this solution are added 95.64 g of 4,6-dichloro-2-p-tolylpyrimidine at 60 DEG-65 DEG C. over 15 minutes. The mixture is then heated to the boil and refluxed for a further 4 hours to bring the reaction to completion. Excess isopropanol is then distilled off and the residual oil is taken up in chloroform. The chloroform layer is washed with water, dried over sodium sulfate, and filtered. The solvent is then distilled off, affording 112 g of 2-p-tolyl-4,6-bis-isopropoxypyrimidine in the form of a yellowish oil which is purified by high vacuum distillation. The boiling point is 123 DEG C./5.332 Pascal.

The starting 2-p-tolyl-4,6-dichloropyrimidine is prepared as follows:

(b) 102.3 g of p-tolylamine hydrochloride and 99.3 g of diethyl malonate are suspended in 520 ml of anhydrous ethanol. With good stirring and cooling, 323.7 g of a 30% solution of sodium methylate are then run in. The reaction mixture is then heated to reflux and stirred at reflux temperature for 5 hours. The solvent is then distilled off and the residue is taken up in 1000 ml of water, heated to 80 DEG C., and the somewhat turbid solution is then filtered over silica gel. The filtrate is cooled and acidified with 15% hydrochloric acid. The dense crystalline slurry is filtered and the filter residue is washed with water and dried at 100 DEG C., affording 100-110 g of 2-p-tolyl-4,6-dihydroxypyrimidine with a melting point of 314 DEG C. (with decompos.),

(c) 72.6 g of the dihydroxy compound, 72.6 g of N,N-dimethyl aniline and 363 g of phosphoroxo chloride was heated to the boil and the mixture is stirred at reflux for 1 hour. Excess phosphoroxo chloride is distilled off and then the residue is washed with iced water to remove any phosphoroxo chloride still remaining, triturated with iced water, and filtered. The filter residue is washed with iced water and vacuum dried at 40 DEG-50 DEG C., affording 85.9 g of 2-p-tolyl-4,6-dichloropyrimidine with a melting point of 86 DEG-87 DEG C.

Example 2

2-p-Tolyl-4,6-bis-isopropoxy-5-bromopyrimidine ##STR8##

111.7 g of 4,6-diisopropoxy-2-p-tolylpyrimidine and 450 ml of carbon tetrachloride are heated to 70 DEG-75 DEG C. To the resultant solution is added 0.5 g of dibenzoyl peroxide, followed by the addition, over 45 minutes, of a mixture of 1 g of azoisobutyronitrile and 70.8 g of N-bromosuccinimide. The mixture is refluxed for 2 hours to bring the reaction to completion. The precipitated succinimide is then filtered off and excess carbon tetrachloride is removed by distillation, affording 141 g of the title compound with a melting point of 74 DEG-75 DEG C. after purification with methanol.

Example 3

2-p-Tolyl-4,6-dimethoxypyrimidine ##STR9##

156.1 g of a 30.5% solution of sodium methylate are stirred with 700 ml of anhydrous methanol. To the solution are then added, over 10 minutes and with gentle cooling, 95.64 g of 2-p-tolyl-4,6-dichloropyrimidine. The mixture is then heated to reflux and kept at the boil for 4 hours. The solvent is removed by distillation and the residue is charged into 1000 ml of water. The product is triturated with water to remove sodium chloride, isolated by filtration, washed with water and dried in the air, affording 90.4 g of the title compound with a melting point of 61 DEG-62 DEG C.

Example 4

2p-Chlorophenyl-4,6-dihydroxypyrimidine ##STR10##

108 g of a 30% solution of sodium methylate in methanol are added over 10 minutes to a suspension of 38.2 g of 4-chlorobenzylamide hydrochloride and 33.6 g of diethyl malonate in 175 ml of methanol, and the mixture is subsequently refluxed for 5 hours. The solvent is then distilled off in a rotary evaporator and the residue is taken up in 1000 ml of hot water and the solution is filtered. The filtrate is then acidified to pH 1 and the precipitate is isolated by filtration and vacuum dried at 80 DEG C., affording 44 g of 2-p-chlorophenyl-4,6-dihydroxypyrimidine with a melting point of 333 DEG C. (decompos.).

EXAMPLE 5

2p-Chlorophenyl-4,6-dichloropyrimidine ##STR11##

50 ml of phosphoroxo chloride (POCl₃) are added dropwise at room temperature to 22 ml of N,N-dimethyl aniline. Then 22.3 g of 2-p-chlorophenyl-4,6-dihydroxypyrimidine are added in portions with cooling, such that the temperature remains below 40 DEG C. The reaction mixture is stirred for 2 hours at room temperature, then refluxed for 2 hours, and subsequently concentrated by rotary evaporation. The residue is triturated with 500 ml of water and filtered with suction. The filter cake is dissolved in methylene chloride and the solution is treated with fuller's earth, dried and concentrated. The residue

crystallises, giving 16.2 g of 2-p-chlorophenyl-4,6-dichloropyrimidine with a melting point of 119 DEG-120 DEG C. A sample sublimed at 80 DEG/0.02 mbar melts at 120 DEG-121 DEG C.

Example 6

2-p-Methoxyphenyl-4,6-dihydroxypyrimidine ##STR12##

338 g of a 30% solution of sodium methylate in methanol are added over 10 minutes to a suspension of 112 g of p-methoxybenzamidinium hydrochloride and 101 g of diethyl malonate in 520 ml of ethanol, and the mixture is subsequently refluxed for 5 hours. The reaction mixture is then concentrated by rotary evaporation and the residue is dissolved in 1000 ml of warm water of 80 DEG C. The solution is filtered and the filtrate is acidified to pH 1. The precipitate is isolated by filtration and vacuum dried at 80 DEG C., affording 109.8 g of 2-p-methoxyphenyl-4,6-dihydroxypyrimidine with a melting point of 318 DEG C. (decompos.).

Example 7

2-p-Methoxyphenyl-4,6-dichloropyrimidine ##STR13##

126 ml of phosphoroxo chloride (POCl₃) and then 57 ml of N,N-dimethyl aniline are added dropwise over 30 minutes to 54.5 g of 2-p-methoxyphenyl-4,6-dihydroxypyrimidine with cooling, such that the temperature does not exceed 45 DEG C. The reaction mixture is then stirred for 2 hours at room temperature and subsequently refluxed for 2 hours. The reaction mixture is then concentrated by rotary evaporation and the residue is triturated in 2 liters of iced water. The solid product is isolated by filtration, dissolved in 1.5 liters of methylene chloride and the solution is treated with fuller's earth and dried. The methylene chloride solution is filtered and concentrated. The residue is recrystallised from ethanol, affording 51 g of crystalline 2p-methoxyphenyl-4,6-dichloropyrimidine with a melting point of 127 DEG-128 DEG C.

The following compounds are prepared by procedures similar to those described in the preceding Examples:

<tb>

<tb> ##STR14##

<tb>No.

<tb> (R)_n R₁ R₂ R₃ Physical data

<tb> (DEG C.)

<tb>

<tb>1 (H)₅ Cl H Cl m.p. 95-96 DEG

<tb>2 4-CH₃ Cl H Cl m.p. 86-87 DEG

<tb>3 4-CH₃ Cl CH₃ Cl m.p.

<tb> 153-154 DEG

<tb> 4

<tb> 4-CH₃ Cl

<tb> ##STR15## Cl m.p.

<tb> 132-133 DEG

<tb> 5

<tb> (H)₅ Cl H CH₃ m.p. 71-72 DEG

<tb>6 4-CH₃ Cl H CH₃ m.p.

<tb> 103-104 DEG

<tb>7 4-CH₃ Cl H OH m.p.

<tb> 229-234 DEG

<tb>8 4-CH3 Cl H OCH3 m.p. 92-93 DEG
 <tb>9 4-CH3 Cl CH3 OCH3 m.p.
 <tb> 143-144 DEG
 <tb>10 4-CH3 Cl H OC3 H7 iso
 <tb> m.p. 55-57 DEG
 <tb> 11
 <tb> 4-CH3 Cl H
 <tb> ##STR16## m.p. 86-87 DEG
 <tb> 12
 <tb> 4-CH3 Cl H
 <tb> ##STR17## m.p.
 <tb> 102-104 DEG
 <tb> 13
 <tb> 4-CH3 Cl H NHCH3 m.p. 107 DEG
 <tb>14 4-CH3 Cl Br NHCH3 m.p.
 <tb> 105-107 DEG
 <tb>15 4-CH3 Cl H N(C2 H5)2
 <tb> m.p. 74-75 DEG
 <tb>16 (H)5 CH3 H OH oil
 <tb>17 4-CH3 CH3 H OH m.p.
 <tb> 206-207 DEG
 <tb>18 (H)5 CH3 H OCH3 b.p. 156-8 DEG/
 <tb> 1.33 10@3
 <tb> .multidot. Pa
 <tb>19 4-CH3 CH3 H OCH3 m.p. 66-67 DEG
 <tb> 20
 <tb> 4-CH3 CH3 H
 <tb> ##STR18## m.p. 90-91 DEG
 <tb> 21
 <tb> (H)5 CH3 H OC2 H4 OCH3
 <tb> b.p.
 <tb> 158-160 DEG/
 <tb> 13.33 Pa
 <tb>22 (H)5 CH3 H (OC2 H4)2
 <tb> OCH3 b.p.
 <tb> 148-150 DEG/
 <tb> 2.66 Pa
 <tb>23 4-CH3 CH3 H OC2 H4 OCH3
 <tb> m.p. 61-62 DEG
 <tb>24 (H)5 CH3 H N(CH3)2
 <tb> m.p. 55-57 DEG
 <tb>25 4-CH3 CH3 H N(CH3)2
 <tb> m.p. 97-98 DEG
 <tb>26 4-CH3 CH3 Br N(CH3)2
 <tb> m.p. 49-50 DEG
 <tb> 27
 <tb> (H)5 CH3 H
 <tb> ##STR19## m.p. 88-90 DEG
 <tb> 28
 <tb> 4-CH3 CH3 H
 <tb> ##STR20## m.p.

<tb> 123-124 DEG
 <tb> 29
 <tb> 4-CH3 CH3 Br
 <tb> ##STR21## m.p.
 <tb> 113-114 DEG
 <tb> 30
 <tb> 4-CH3 OCH3 H
 <tb> ##STR22## m.p. 99-100 DEG
 <tb> 31
 <tb> 4-CH3 OCH3 H OCH3 m.p. 61-62 DEG
 <tb>32 4-CH3 OCH3 CH3 OCH3 m.p. 93-94 DEG
 <tb> 33
 <tb> 4-CH3 OCH3
 <tb> ##STR23## OCH3 m.p. 214 DEG
 <tb> 34
 <tb> 4-CH3 OC2 H5
 <tb> H OC2 H5
 <tb> m.p. 71 DEG
 <tb>35 4-CH3 OC3 H7 n
 <tb> H OC3 H7 n
 <tb> m.p. 62 DEG
 <tb>36 4-CH3 OC3 H7 iso
 <tb> H OC3 H7 iso
 <tb> b.p.
 <tb> 123 DEG/5.332
 <tb> Pa
 <tb> Example 1
 <tb>37 4-CH3 OC3 H7 iso
 <tb> Br OC3 H7 iso
 <tb> m.p. 73-74 DEG
 <tb> Example 2
 <tb>38 4-CH3 OC4 H9 n
 <tb> H OC4 H9 n
 <tb> b.p.
 <tb> 158-161 DEG/
 <tb> 13.332 Pa
 <tb> 39
 <tb> 4-CH3
 <tb> ##STR24## H
 <tb> ##STR25## m.p.
 <tb> 125-126 DEG
 <tb> 40
 <tb> 4-CH3 SC2 H5
 <tb> H SC2 H5
 <tb> m.p. 55-56 DEG
 <tb>41 4-CH3 OC2 H4 OCH3
 <tb> H OC2 H4 OCH3
 <tb> oil
 <tb>42 4-CH3 OC2 H4 OCH3
 <tb> CH3 OC2 H4 OCH3
 <tb> oil

<tb>43 4-CH₃ OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> Cl OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> m.p. 55-57 DEG
 <tb>44 4-CH₃ OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> Br OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> m.p. 55-56 DEG
 <tb>45 4-CH₃ OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> H NHCH₃ m.p. 65-66 DEG
 <tb>46 4-CH₃ OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> Br NHCH₃ oil
 <tb>47 4-CH₃ OC₂ H₄ OCH₃
 <tb> H N(C₂ H₅)₂
 <tb> oil
 <tb> 48
 <tb> 4-CH₃
 <tb> ##STR26## H
 <tb> ##STR27## m.p.
 <tb> 125-126 DEG
 <tb> 49
 <tb> 4-CH₃ Br H Br m.p.
 <tb> 125-126 DEG
 <tb>50 (H)₅ Br H Br m.p.
 <tb> 115-118 DEG
 <tb>51 (H)₅ Cl H OH m.p.
 <tb> 218-221 DEG
 <tb>52 (H)₅ Cl H SH m.p. 150 DEG Z
 <tb>53 4-Cl Cl H Cl m.p. 120 DEG
 <tb>54 4-OCH₃ Cl H Cl m.p.
 <tb> 127-128 DEG
 <tb>55 4-CN Cl H Cl m.p.
 <tb> 230-232 DEG
 <tb>56 3-CF₃ Cl H Cl m.p. 56-57 DEG
 <tb>57 2-CH₃ Cl H Cl m.p. 74-75 DEG
 <tb>58 2-CH₃ Cl Cl Cl m.p.
 <tb> 122-125 DEG
 <tb>59 3-Cl, 4-F Cl H Cl m.p. 94-95 DEG
 <tb>60 2,6(CH₃)₂
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 103-104 DEG
 <tb>61 3,4(CH₃)₂
 <tb> Br H Br
 <tb>62 4-C₃ H₇ i
 <tb> Cl H Cl m.p. 63-64 DEG
 <tb>63 4-C₃ H₇ i
 <tb> Cl H F
 <tb>64 4-Cl F H F m.p.
 <tb> 139-141 DEG
 <tb>65 2-CH₃, 6-C₂ H₅
 <tb> Cl H Cl
 <tb>66 2-CH₃, 6-C₂ H₅
 <tb> Cl H C₂ H₅

<tb>67 2-Cl Cl H Cl m.p.
 <tb> 116-118 DEG
 <tb>68 3-C2 H5
 <tb> Cl H Cl
 <tb>69 4-CH3 Cl F Cl
 <tb>70 4-F Cl F Cl
 <tb>71 3-CHF2 Cl H Cl
 <tb>72 2,4(CH3)2
 <tb> Br H Br
 <tb>73 2,3,6(CH3)3
 <tb> Cl H Cl
 <tb>74 3-C3 H7i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>75 4-CHF2 Cl H Cl
 <tb>76 2-Cl, 4-CH3 Br H Br
 <tb>77 3,4(Cl)2 Cl H OH
 <tb>78 4-OCH2 CHCH2
 <tb> Cl H Cl m.p. 57-58 DEG
 <tb>79 4-OH F H F
 <tb>80 4-COCH3 Cl H Cl m.p.
 <tb> 129-130 DEG
 <tb>81 4-OCOC2 H5
 <tb> Cl H Cl
 <tb>82 4-OCH(CH3)COOCH3
 <tb> Cl H Cl
 <tb>83 4-OCF2 Cl Cl H OC2 H5
 <tb>84 4-OH Cl H Cl m.p.
 <tb> 135-137 DEG
 <tb>85 4-OCN(CH3)2
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 191-193 DEG
 <tb>86 3-CH2 F Cl H Cl
 <tb>87 2-COOCH3 Cl H OC4 H9 n
 <tb>88 4-CH2 F Cl H Cl
 <tb>89 4-COOCH3 Cl H Cl m.p.
 <tb> 135-140 DEG
 <tb>90 4-COOC4 H9 n
 <tb> Cl H OC4 H9 n
 <tb>91 4-Cl, 2,6(OCH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>92 4-CHO Cl H Cl m.p.
 <tb> 160-162 DEG
 <tb>93 3-CH2 Cl Cl H Cl
 <tb>94 3,5(CF3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>95 4-CF3 Br H Br
 <tb>96 4-OCHF2 Cl H Cl
 <tb>97 3,5(OC2 H5)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>98 4-OC3 H7 i
 <tb> F H F

<tb>99 3-NO₂ Cl H Cl m.p.
<tb> 136-138 DEG
<tb>100
<tb> 4-NO₂ Cl H Cl m.p.
<tb> 167-168 DEG
<tb>101
<tb> 3-NO₂, 4-CH₃
<tb> Cl H Cl
<tb>102
<tb> 2-Cl, 4-NO₂ Cl H Cl
<tb>103
<tb> 2-N(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>104
<tb> 3-NHCOCH₃ Br H Br
<tb>105
<tb> 3-NHCOCH₂ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>106
<tb> 4-OCF₃ Cl H OC₃ H₇ i
<tb>107
<tb> 3-OCF₂ Cl, 5-Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>108
<tb> 2-CON(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>109
<tb> 4-OCF₂ CHF₂
<tb> Cl H Cl
<tb>110
<tb> 4-CONHC₄ H₉ n
<tb> Cl H Cl
<tb>111
<tb> 4-NHCOCH₂ Cl
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 196-198 DEG
<tb>112
<tb> 4-COCH₃, 3-CH₃
<tb> Cl H CH₃
<tb>113
<tb> 3-CH₂COCH₃
<tb> F H OCH₃
<tb>114
<tb> 4-COC₃ H₇ n
<tb> Cl H Cl
<tb>115
<tb> 4-OCF₂ CHFCI
<tb> Cl H Cl
<tb>116
<tb> 2-OH Cl H Cl
<tb>117

<tb> 4-COOCH₂ CHCH₂
<tb> Cl H Cl
<tb> 118
<tb> 4-COOCH₂ CCH
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 105-109 DEG
<tb> 119
<tb> 2-Cl, 6-CCH Cl H Cl
<tb> 120
<tb> 3-CCC(CH₃)₂ OCH₃
<tb> Br H Br
<tb> 121
<tb> 4-CCC(CH₃)₂ OH
<tb> Cl H Cl
<tb> 122
<tb> 4-CCC(CH₃)₂ OCH₃
<tb> Cl H Cl
<tb> 123
<tb> 3,5(I)₂, 4-OCH(CH₃)COOCH₃
<tb> Cl H Cl
<tb> 124
<tb> (H)₅ Cl CF₃ Cl
<tb> 125
<tb> 4-CHCHC₄ H₉ n
<tb> Cl H Cl
<tb> 126
<tb> 4Cl₃ Cl CF₃ Cl
<tb> 127
<tb> 4-OH Br H Br
<tb> 128
<tb> 4-Br Cl H Cl m.p.
<tb> 130-131 DEG
<tb> 129
<tb> 3-OH Cl H Cl m.p.
<tb> 144-146 DEG
<tb> 130
<tb> 3-OCH₃ Cl H Cl m.p. 97-100 DEG
<tb> 131
<tb> 3-OCOCH₂ Cl Cl H Cl
<tb> 132
<tb> 2-OCH₃ Cl H Cl m.p. 67-70 DEG
<tb> 133
<tb> 2,6(F)₂ Cl H Cl
<tb> 134
<tb> 4-F Cl H Cl m.p.
<tb> 102-105 DEG
<tb> 135
<tb> 3-Cl, 4-CH₃ Cl H Cl m.p. 91-92 DEG
<tb> 136
<tb> (H)₅ F H F m.p.
<tb> 114-116 DEG

<tb>137
<tb> (H)5 F H Cl m.p. 105 DEG
<tb>138
<tb> 2,5(Cl)2, 4-OH
<tb> F H F
<tb>139
<tb> 2-Cl, 4-OCH(CH3)COOC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb>140
<tb> 2,3,5(Cl)3, 4-OH
<tb> Cl H Cl
<tb>141
<tb> 2,3,5(Cl)3, 4-OC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb>142
<tb> 2,3,5,6(CH3)4, 4-NO2
<tb> Cl H Cl
<tb>143
<tb> (H)5 F CF3 Cl
<tb>144
<tb> 3-SO2 N(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>145
<tb> 4-CSN(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>146
<tb> 4-C(CH3)CH2
<tb> Cl H Cl
<tb>147
<tb> 4-CH2 COOCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>148
<tb> 4-CH2 PO(OC2 H5)2
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 110-112 DEG
<tb>149
<tb> 4-CH2 PO(OH)2
<tb> Br H Br
<tb>150
<tb> 4-SO2 N(CH3)2, 5-CH3
<tb> Cl H OC4 H9 n
<tb>151
<tb> 4-PO(OH)2 Br H Br
<tb>152
<tb> 4-PO(OCH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>153
<tb> 3-PO(OCH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>154
<tb> H SOCH3 H Cl

<tb>155
<tb> 4-CH₂ CHCH₂
<tb> Cl H Cl
<tb>156
<tb> 3-CCH₃ Cl H Cl
<tb>157
<tb> 2-CCH Cl H Cl
<tb>158
<tb> 4-CCH Cl H Cl m.p.
<tb> 168-170 DEG
<tb>159
<tb> H SOCH₃ H Br
<tb>160
<tb> 4-C(OCH₃)₂ C₃ H₇ n
<tb> Cl H OCH₃
<tb>161
<tb> 2-CH₃, 5-N(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>162
<tb> 2-CH₃, 5-Cl Cl H Cl
<tb>163
<tb> 3-Br, 4-OH Cl H OCH₂ CHCH₂
<tb>164
<tb> 3-Br, 4-OC₃ H₇ n
<tb> Cl H Cl
<tb>165
<tb> 3-NO₂ 4-Cl Cl H Cl m.p.
<tb> 158-159 DEG
<tb>166
<tb> 3-NH₂, 4-Cl Cl H Cl
<tb>167
<tb> 3-CH₃, 4-NO₂
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 173-175 DEG
<tb>168
<tb> 3-CH₃, 4-NH₂
<tb> Cl H Cl solid
<tb>169
<tb> 3-CH₃, 4-NHCON(CH₃)₂
<tb> F H OCH₂ CHCH₂
<tb>170
<tb> 2-Cl, 5-CF₃ Cl H Cl
<tb>171
<tb> 3-CF₃, 4-Cl Cl H Cl
<tb>172
<tb> 4-CH₃ SOCH₃ H Cl
<tb>173
<tb> 2-Cl, 5-N(CH₃)₂
<tb> Cl H OH
<tb>174
<tb> 2,6(OCH₃)₂, 3-NO₂

<tb> Cl H Cl
 <tb> 175
 <tb> 2,6(OCH₃)₂, 3-NH₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 176
 <tb> 2,6(OCH₃)₂, 3-NHCOCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 177
 <tb> 2-CH₃, 6-C₂ H₅, 4-OCN(CH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 178
 <tb> 3,5(I)₂, 4-OH
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 179
 <tb> 3,5(I)₂, 4-OCH₃
 <tb> Br H Br
 <tb> 180
 <tb> 3,5(Br)₂, 4-OH
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 181
 <tb> 3,5(Br)₂, 4-OCH₂CHCH₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 182
 <tb> 3,4,5(OCH₃)₃
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 167-169 DEG
 <tb> 183
 <tb> 2,3(Cl)₂ Cl H Cl m.p.
 <tb> 116-118 DEG
 <tb> 184
 <tb> 4-CH₃ F H SOCH₃
 <tb> 185
 <tb> (H)₅ SOCH₃ H CN
 <tb> 186
 <tb> (H)₅ SCH₃ H CN
 <tb> 187
 <tb> (H)₅ SO₂ CH₃
 <tb> H CN
 <tb> 188
 <tb> (H)₅ OCOCH₃
 <tb> H Cl
 <tb> 189
 <tb> 4-CH₃ CN Cl Cl
 <tb> 190
 <tb> 3-SO₂ NHCOONC₃ H₇ (i)
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 191
 <tb> ##STR28## Cl H Cl
 <tb> 192
 <tb> ##STR29## Br H Br
 <tb> 193

<tb> ##STR30## Cl H Cl
<tb> 194
<tb> ##STR31## F H OCH3
<tb> 195
<tb> 3-CF3 OH H OH m.p. 286 DEG C.
<tb> 196
<tb> 4-CH3 OCH3 H OH
<tb> 197
<tb> 3-NH2 Cl H Cl solid
<tb> 198
<tb> 4-NH2 Cl H Cl solid
<tb> 199
<tb> 3-NHCOCH3 Cl H Cl m.p.
<tb> 228-230 DEG
<tb> 200
<tb> 4-NHCOCH3 Cl H Cl m.p.
<tb> 190-192 DEG
<tb> 201
<tb> 4-SO2 NHCOOCH3
<tb> Cl H Cl
<tb> 202
<tb> 3-SO2 NCH3 COOCH3
<tb> Cl H Cl
<tb> 203
<tb> 4-CH3.3-SO2 H
<tb> Cl H Cl
<tb> 204
<tb> 4-CH3.3-SO2 NH2
<tb> Cl H Cl
<tb> 205
<tb> 4-NHCONHC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb> 206
<tb> 4-Cl, 3-NH2 Cl H Br
<tb> 207
<tb> 3-I Cl H Cl
<tb> 208
<tb> 3-COOH Cl H Cl m.p. 250 DEG
<tb> 209
<tb> 4-COOH Cl H Cl m.p.
<tb> 236-238 DEG
<tb> 210
<tb> 3-CH 3 Cl H OH m.p.
<tb> 195-200 DEG
<tb> 211
<tb> 4-N(CH3)2
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 150-155 DEG
<tb> 212
<tb> 3NHCH3 Cl H Cl
<tb> 213

<tb> HNHCH3
<tb>214
<tb> 3-NHCHO
<tb>215
<tb> 4-NHCHO
<tb> 216
<tb> ##STR32## Cl H Cl
<tb> 217
<tb> 4-OCH2 OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>218
<tb> 4-SCH3 Cl H F
<tb>219
<tb> 3-SH Cl H Cl
<tb>220
<tb> 4-SCH3 Cl H Cl m.p.
<tb> 109-111 DEG
<tb>221
<tb> 4-OCOOCH3 Cl H F
<tb>222
<tb> 3-OCOOCH3 Cl H Cl
<tb>223
<tb> 3-F Cl H Cl m.p. 72-74 DEG
<tb>224
<tb> 4-OC2 H4 OC2 H5
<tb> Cl H Cl m.p. 75-77 DEG
<tb>225
<tb> 4-OC2 H4 OC3 H7 n
<tb> Cl H Cl wax
<tb>226
<tb> 4-CH2CClCH2
<tb> CH3 H Cl
<tb>227
<tb> 4-SO2 CH3
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 163-165 DEG
<tb>228
<tb> 4-OC2 H4 OC2 H4 OC2 H5
<tb> Cl H Cl m.p. 42-43 DEG
<tb>229
<tb> 4-OCH3 Br H Br m.p.
<tb> 129-131 DEG
<tb>230
<tb> OC6 H13n
<tb> Cl H Cl
<tb>231
<tb> 4-OCH2CCH Cl H Cl
<tb>232
<tb> 4-OC2 H4 N(C2 H5)2
<tb> Cl H Cl
<tb>233

<tb> 4-OC2 H4 Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>234
<tb> 4-OC2 H4 OH
<tb> Cl H Cl
<tb>235
<tb> 4-OC2 H4 SCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>236
<tb> 4-OC2 H4 OC2 H4 Cl
<tb> Cl H Cl m.p. 88-89 DEG
<tb>237
<tb> 4-OCF3 Cl H Cl
<tb>238
<tb> 4-OC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb>239
<tb> 4-OCOCH3 Cl H Cl m.p.
<tb> 113-115 DEG
<tb>240
<tb> 4-OCH(CH3)COOCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>241
<tb> 4-OCH(CH3)COOCH3
<tb> Br H Cl m.p.
<tb> 118-120 DEG
<tb>242
<tb> 4-OCOCHCH2 Cl H Cl
<tb>243
<tb> 4-OCOC3 H6 CHCH2
<tb> Cl H Cl
<tb>244
<tb> 4-OCH2 CON(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>245
<tb> 4-OCH2 CHCHCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>246
<tb> 4-OC2 H4 CHCClCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>247
<tb> (H)5 Cl CHF2 Cl
<tb>248
<tb> (H)5 Cl H F
<tb>249
<tb> (H)5 Cl H Br
<tb>250
<tb> (H)5 I H I
<tb>251
<tb> 4-SOCH3 Cl H Cl
<tb>252

<tb> 4-SC2 H4 N(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>253
 <tb> 4-SC2 H4 OCH3
 <tb> Cl H Cl
 <tb>254
 <tb> 4-SC6 H13n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>255
 <tb> 4-SC2 H4 COOC4 H9
 <tb> Cl H Cl
 <tb>256
 <tb> 4-SCOCH3 Cl H Cl
 <tb>257
 <tb> 4-SCH2 CHCH2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>258
 <tb> 4-NH2 Br H Br
 <tb>259
 <tb> 4-NHC6 H13n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>260
 <tb> 4-NHC3 H7i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>261
 <tb> 4-NHCH2 COOCH3
 <tb> Cl H Br
 <tb>262
 <tb> 4-NHCH(CH3)CON(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>263
 <tb> 4-NHCOCHCH2 Cl H Cl
 <tb>264
 <tb> 4-NHCH2CHCH2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>265
 <tb> 4-N(CH2CHCH2)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>266
 <tb> 4-NHCHCCH Cl H Cl
 <tb>267
 <tb> 4-NHCH2 CHCHC2 H5
 <tb> Cl H Cl
 <tb>268
 <tb> 4-NH(CH2)4 CCH
 <tb> Cl H Cl
 <tb>269
 <tb> 4-NHOCH3 Cl H Cl
 <tb>270
 <tb> 4-NHOCH2 CHCH2
 <tb> Cl H Cl

<tb>271
 <tb> 4-N(CH₃)OCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>272
 <tb> 4-N(CH₃)COCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>273
 <tb> 4-B(OCH₃)COCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 274
 <tb> ##STR33## Cl H Cl
 <tb> 275
 <tb> ##STR34## Cl H Cl
 <tb> 276
 <tb> ##STR35## Cl H Cl
 <tb> 277
 <tb> ##STR36## Cl H Cl
 <tb> 278
 <tb> ##STR37## Br H Br
 <tb> 279
 <tb> ##STR38## Cl H Cl
 <tb> 280
 <tb> ##STR39## Cl H F
 <tb> 281
 <tb> 4-NHCOOCH₃ Cl H Cl
 <tb>282
 <tb> 4-N(CH₃)COOC₃ H₇i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>283
 <tb> 4-NHCONHCH₃ Cl H Cl
 <tb>284
 <tb> 4-NHCON(CH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>285
 <tb> 4-N(CH₃)CONHCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>286
 <tb> 4-N(CH₃)CON(CH₃)OCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>287
 <tb> COOC₆ H₁₃ n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>288
 <tb> 4-OCOCH₂ CHCHCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>289
 <tb> 4-CONH₂ Cl H Cl
 <tb>290
 <tb> 4-CON(C₃ H₇ n)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>291

<tb> 4-CONHC6 H13 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>292
 <tb> 4-OCOC2 H4 N(C2 H5)2
 <tb> Br H Br
 <tb>293
 <tb> 4-CONHOCH3 Cl H Cl
 <tb>294
 <tb> 4-CON(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>295
 <tb> 4-CHO Br H Br
 <tb>296
 <tb> 4-COC4 H9 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>297
 <tb> 4-COCHCHN(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>298
 <tb> 4-CSN(C3 H7)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>299
 <tb> 4-CSNHC6 H13 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>300
 <tb> 4-NCHC3 H7 i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>301
 <tb> 4-NCHC6 H13 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>302
 <tb> 4-NCH(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 303
 <tb> ##STR40## Cl H Cl
 <tb> 304
 <tb> 4-N(CH3)CH2 OCH3
 <tb> Cl H Cl
 <tb>305
 <tb> 4-SO2 NH2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>306
 <tb> 4-SO2 N(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>307
 <tb> 4-SO2 NHC4 H9
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 308
 <tb> ##STR41## Br H Br
 <tb> 309
 <tb> 4-SO2 NHCH2 CHCH2

<tb> Cl H Cl
 <tb>310
 <tb> 4-CH(OCH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>311
 <tb> 4-CH(OC₂ H₄ OCH₃)₂
 <tb> Cl H F
 <tb>312
 <tb> 4-C(C₄ H₉ n)(OC₂ H₅)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>313
 <tb> 4-C(CH₃)(OCH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>314
 <tb> 4-C(CH₃)(OC₂ H₄ SCH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 315
 <tb> ##STR42## Cl H Cl
 <tb> 316
 <tb> ##STR43## Cl H Cl
 <tb> 317
 <tb> ##STR44## Cl H Cl
 <tb> 318
 <tb> ##STR45## Cl H Cl
 <tb> 319
 <tb> 4-PO(OH)OC₂ H₅
 <tb> Cl H Cl
 <tb>320
 <tb> 4-SO₃ H Cl H Cl
 <tb>321
 <tb> 4-CF₃ Cl H Cl
 <tb>322
 <tb> 4-CH₂ Br Cl H Cl m.p.
 <tb> 155-156 DEG
 <tb>323
 <tb> 4-CH₂ Cl Cl H Cl
 <tb>324
 <tb> 4-CH₂ OCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>325
 <tb> 4-CH₂ OH Cl H Cl
 <tb>326
 <tb> 4-CH₂ OCOCH₃
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 108-110 DEG
 <tb>327
 <tb> 4-CH₂ OC₄ H₉ n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>328
 <tb> 4-CH₂ SCH₃
 <tb> Cl H Cl

<tb>329
<tb> 4-CH₂ N(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>330
<tb> 4-CHClCH₃ Cl H F
<tb>331
<tb> 4-C₂ H₅
<tb> Cl H Cl
<tb>332
<tb> 4-C₆ H₁₃ n
<tb> Cl H Cl
<tb>333
<tb> 4-C₅ H₁₁ iso
<tb> Br H Br
<tb>334
<tb> 4-CCCH₃ Cl H Cl
<tb>335
<tb> 4-CHCH₂ Cl H Cl
<tb>336
<tb> 4-CH₂CHCH₂
<tb> Cl H F
<tb>337
<tb> 4-CClCH₂ Cl H Cl m.p.
<tb> 128-130 DEG
<tb>338
<tb> 4-C₂ H₄ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>339
<tb> 4-C₂ H₄ N(C₂ H₅)₂
<tb> Cl H Cl
<tb> 340
<tb> ##STR46## Cl H Cl
<tb> 341
<tb> ##STR47## Cl H Cl
<tb> 342
<tb> ##STR48## Cl H Cl
<tb> 343
<tb> 4-CHCH₂CH₂ OCH₃
<tb> Cl H Cl
<tb>344
<tb> 4-N(CH₃)COCH₂ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>345
<tb> 4-CH₂ CN Cl H Cl m.p.
<tb> 151-158 DEG
<tb>346
<tb> 3-F Br H Br
<tb>347
<tb> 3-Cl Cl H Cl m.p.
<tb> 117-119 DEG
<tb>348

<tb> 3-NO₂ Br H Br m.p.
<tb> 165-167 DEG
<tb>349
<tb> 3-NO₂ F H F
<tb>350
<tb> 3-OC₃ H₇ i
<tb> Cl H Cl
<tb>351
<tb> 3-OCH₂ CHCHCH₃
<tb> Cl H F
<tb>352
<tb> 3-OCH₂ CCH Cl H Cl
<tb>353
<tb> 3-OC₂ H₄ N(C₂ H₅)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>354
<tb> 3-OCH(CH₃)CH₂ N(C₂ H₅)
<tb> Cl H Cl
<tb>355
<tb> 3-OC₂ H₄ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>356
<tb> 4-CH₃ Br H Cl
<tb>357
<tb> 3-OC₂ H₄ SC₂ H₅
<tb> Cl H Cl
<tb>358
<tb> 3-OC₂ H₄ OC₃ H₇ n
<tb> Cl H Cl
<tb>359
<tb> 3-OCF₃ Cl H F
<tb>360
<tb> 3-OCHF₂ Cl H Cl
<tb>361
<tb> 3-OCF₂ CHF₂
<tb> Cl H Cl
<tb>362
<tb> 3-OCF₂ CHFCI
<tb> Br H Br
<tb>363
<tb> 3-OCOC₂ H₅
<tb> Cl H Cl
<tb>364
<tb> 3-OCOCH₂ Cl Br H Br
<tb>365
<tb> 3-SC₂ H₅
<tb> Cl H Cl
<tb>366
<tb> 3-SCF₃ Cl H Cl
<tb>367
<tb> 3-SCHF₂ Cl H Cl

<tb>368
<tb> 3-SO₂ CH₃
<tb> Cl H Cl
<tb>369
<tb> 3-SC₃ H₆ N(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>370
<tb> 3-SC₃ H₆ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>371
<tb> 3-SC₅ H₁₁ iso
<tb> Cl H Cl
<tb>372
<tb> 3-SCH₂ COOC₃ H₇ n
<tb> Cl H F
<tb>373
<tb> 3-SCH₂CCH Cl H Cl
<tb>374
<tb> 3-NH₂ Br H Br solid
<tb>375
<tb> 3-N(CH₃)₂
<tb> Cl H Cl
<tb>376
<tb> 3-NHC₄ H₉ n
<tb> Cl H Cl
<tb>377
<tb> 3-NHC₄ H₉ sek
<tb> Cl H Cl
<tb>378
<tb> 3-N(CH₂ CCH)₂
<tb> Cl H F
<tb>379
<tb> 3-NHCH₂ CHCH₂
<tb> Cl H Cl
<tb>380
<tb> 3-N(CH₃)COCH₂ Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>381
<tb> 3-SO₂ NHCO₂ CH₃
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 160-161 DEG
<tb>382
<tb> 3-NHCOCHCHCH₃
<tb> Cl H Cl
<tb>383
<tb> 3-NHOH Br H Br
<tb>384
<tb> 3-NHOC₂ H₅
<tb> Cl H Br
<tb>385
<tb> 3-NCH₃ OCH₃

<tb> Cl H Cl
 <tb>386
 <tb> 3-N(C3 H7 iso)CO2 C2 H5
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 387
 <tb> ##STR49## Cl H Cl
 <tb> 388
 <tb> ##STR50## Cl H Cl
 <tb> 389
 <tb> 3-NHCOOC4 H9 iso
 <tb> Cl H Cl
 <tb>390
 <tb> 3-NHCONHC4 H9 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 391
 <tb> ##STR51## Br H Br
 <tb> 392
 <tb> 3-N(CH3)CON(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>393
 <tb> 3-COOH Cl H Cl m.p. 250 DEG C.
 <tb>394
 <tb> 3-COOCH3 Cl H Cl m.p.
 <tb> 190-191 DEG
 <tb>395
 <tb> 3-COOCH2 CHCH2
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 120-121 DEG
 <tb>396
 <tb> 3-COOC3 H7 i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>397
 <tb> 3-COCH2CCC3 H 7 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>398
 <tb> 3-CONH2 Cl H Cl
 <tb>399
 <tb> 3-CONHOH Cl H Cl
 <tb>400
 <tb> 3-CON(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>401
 <tb> 3-CONHCH3 Br H Br
 <tb>402
 <tb> 3-CONHCH2 CHCH2
 <tb> Cl H F
 <tb>403
 <tb> 3-COOC3 H6 N(CH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>404
 <tb> 3-CHO Cl H Cl

<tb>405
 <tb> 3-COCH3 Cl H Cl
 <tb> 406
 <tb> ##STR52## Cl H Cl
 <tb> 407
 <tb> 3-CSNHC4 H9 n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>408
 <tb> 3-CSNHC3 H7 iso
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 409
 <tb> ##STR53## Cl H Cl
 <tb> 410
 <tb> 3-NCHC3 H7 (i)
 <tb> Cl H Cl
 <tb>411
 <tb> 3-NC(CH3)CH2 OCH3
 <tb> Cl H Cl
 <tb>412
 <tb> 3-NCHC2 H4 OC2 H5
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 413
 <tb> ##STR54## Cl H Cl
 <tb> 414
 <tb> 3-SO2 NH2
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 207-208 DEG
 <tb>415
 <tb> 3-SO2 NHCH3
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 174-175 DEG
 <tb>416
 <tb> 3-SO2 N(C4 H9 n)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 417
 <tb> ##STR55## Cl H Cl
 <tb> 418
 <tb> 3-SO2 N(CH3)2
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 144-145 DEG
 <tb>419
 <tb> 3-CH(OC2 H5)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>420
 <tb> 3-C(CH3)(OCH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb>421
 <tb> 3-C(CH3)(OC2 H4 OCH3)2
 <tb> Cl H Cl
 <tb> 422
 <tb> ##STR56## Cl H Cl

<tb> 423
<tb> ##STR57## Cl H Cl
<tb> 424
<tb> 3-PO(OC2 H5)2
<tb> Cl H Cl
<tb> 425
<tb> 3-P(OH)2 Cl H Cl
<tb> 426
<tb> 3-P(OH)OCH3 Cl H Cl
<tb> 427
<tb> 3-SO3 H Cl H Cl m.p. 95-96 DEG
<tb> 428
<tb> 3-CF3 Cl H F
<tb> 429
<tb> 3-CH2 CN Cl H Cl
<tb> 430
<tb> 3-CH2 Cl Cl H Cl
<tb> 431
<tb> 3-CH2 OC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb> 432
<tb> 3-CH2 OH Br H Br
<tb> 433
<tb> 3-C2 H4 SCH3
<tb> Cl H Cl
<tb> 434
<tb> 3-C2 H4 SOCH3
<tb> Cl H Cl
<tb> 435
<tb> 3-CHClC2 H5
<tb> Cl H F
<tb> 436
<tb> 3-C3 H7 n
<tb> Cl H Cl
<tb> 437
<tb> 3-C6 H13 iso
<tb> Cl H Cl
<tb> 438
<tb> 3-CCH Cl H Cl
<tb> 439
<tb> 3-CCCH3 Cl H Cl
<tb> 440
<tb> 3-CHCH2 Cl H Cl
<tb> 441
<tb> 3-CClCH2 Cl H Cl
<tb> 442
<tb> 3-CClCHCH3 Cl H Cl
<tb> 443
<tb> 3-C2 H4 N(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb> 444

<tb> ##STR58## Cl H Cl
<tb> 445
<tb> 3-CHCHC3 H7 n
<tb> Cl H Cl
<tb> 446
<tb> ##STR59## Cl H Cl
<tb> 447
<tb> 3-CH2 COOC2 H5
<tb> Cl H Cl
<tb> 448
<tb> 3-CH2 CONH2
<tb> Br H Br
<tb> 449
<tb> 3-CH3 Br H Br
<tb> 450
<tb> 2-F Cl H Cl
<tb> 451
<tb> 2-OCH2 CCH Cl H Cl
<tb> 452
<tb> 2-SCH3 Cl H Cl
<tb> 453
<tb> 2-SH Cl H Cl
<tb> 454
<tb> 2-COOH Cl H Cl
<tb> 455
<tb> 2-COOCH3 Cl H Cl
<tb> 456
<tb> 2-CH2 OH Br H Br
<tb> 457
<tb> 2-CHO Cl H Cl
<tb> 458
<tb> 3-Cl, 4F F H F m.p.
<tb> 101-103 DEG
<tb> 459
<tb> 3-Cl, 4F F H Cl
<tb> 460
<tb> 3,4(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb> 461
<tb> 3,5(Cl)2 Cl H Cl m.p.
<tb> 175-177 DEG
<tb> 462
<tb> 2,6(Cl)2 Cl H Cl
<tb> 463
<tb> 2,3(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb> 464
<tb> 2,4(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb> 465
<tb> 3-Cl, 4-C3 H7 iso

<tb> Cl H Cl
<tb>466
<tb> 2-Cl, 4-CH3 Cl H Cl
<tb>467
<tb> 3,4(Cl)2 Cl H Cl
<tb>468
<tb> 3,5(OCH3)2
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 168-172 DEG
<tb>469
<tb> 3-NH2, 4-CH3
<tb> Cl H Cl
<tb>470
<tb> 3-NHCH3, 4-CH3
<tb> Cl H Cl
<tb>471
<tb> 3-OH, 5-Cl Cl H Cl
<tb>472
<tb> 3-OCHF2, 5-Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>473
<tb> 3-OCH3, 5-Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>474
<tb> 3-COOH, 5-Cl Cl H Cl
<tb>475
<tb> 3-COOCH3, 5-Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>476
<tb> 3-CONH2, 5-Cl
<tb> Cl H Cl
<tb>477
<tb> 4-COCH3, 4-CH3
<tb> Cl H Cl
<tb>478
<tb> 2-Cl, 6-CCH Br H Br
<tb>479
<tb> 4-SO2 N(CH3)2, 5-CH3
<tb> Br H Br
<tb>480
<tb> 3-CCH, 5CH3 Cl H F
<tb>481
<tb> 2-CH3, 5-N(CH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>482
<tb> 2-CH3, 5-Cl Cl H Cl
<tb>483
<tb> 3-Br, 4-OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>484
<tb> 3-CH3, 4-NHCON(CH3)2

<tb> Cl H Cl
<tb>485
<tb> 2SCH3, 5-NO2
<tb> Cl H Cl
<tb>486
<tb> 2SCH3, 5-NH2
<tb> Cl H Cl
<tb>487
<tb> 2Cl, 5-NO2 Cl H Cl
<tb>488
<tb> 2Cl, 5NH2 Cl H Cl
<tb>489
<tb> 3,4(OCH3)2
<tb> Cl H Cl
<tb>490
<tb> 3,4(OH)2 Cl H Cl
<tb>491
<tb> 2,3.Cl2 Cl H Cl m.p.
<tb> 116-118 DEG
<tb>492
<tb> 2,5(OCH3)2
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 127-129 DEG
<tb>493
<tb> 2,5(OH)2 Cl H Br
<tb>494
<tb> 4-CN3, 3-CH3
<tb> Cl H Cl m.p.
<tb> 120-123 DEG
<tb>495
<tb> 4-OH, 3-CH3 Cl H Br
<tb>496
<tb> 4-OCH3, 3-NO2
<tb> Cl H Cl
<tb>497
<tb> 4-OH, 3-NO2 Cl H Cl
<tb>498
<tb> 4-OCH3, 3-NH2
<tb> Cl H Cl
<tb>499
<tb> 4-OH, 3-NH2 Cl H Cl
<tb>500
<tb> 3,5(OH)2 Cl H Cl
<tb>501
<tb> 2,6Cl2, 3-NO2
<tb> Cl H Cl
<tb>502
<tb> 2,6Cl2, 3-NH2
<tb> Cl H Cl
<tb>503
<tb> 2,6(OCH3)2, 4-Cl

<tb> Br H Br
<tb>504
<tb> 2,6(OH)2, 4-Cl
<tb> Br H Br
<tb>505
<tb> 3,5(J)2, 4-OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>506
<tb> 3,5(J)2, 4-OH
<tb> Br H Br
<tb>507
<tb> 3,5(Cl)2, 4-OCH3
<tb> Br H Br
<tb>508
<tb> 3,5(Cl)2, 4-OH
<tb> Cl H Cl
<tb>509
<tb> 2,5(Cl2), 4-OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>510
<tb> 2,5(Cl)2, 4-OH
<tb> Cl H Cl
<tb>511
<tb> 4F Cl H Br
<tb>512
<tb> 3,4(OH)2 Br H Br
<tb>513
<tb> 2,6(OH)2, 3-NH2
<tb> Cl H Cl
<tb>514
<tb> 3-OCH2 OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>515
<tb> 3,5(OH)2, 4-OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>516
<tb> 3,4,5(OH)3 Cl H Cl
<tb>517
<tb> 2,3,4(OCH3)3
<tb> Cl H Cl
<tb>518
<tb> 2,3,4(OH)3 Cl H Cl
<tb>519
<tb> 2,3,5(Cl)3, 4-OCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>520
<tb> (CH3)5 Cl H Cl
<tb>521
<tb> (H)5 CN H CN m.p.
<tb> 150-155 DEG
<tb>522

<tb> (H)5 Cl H CN
<tb>523
<tb> 4-CH3 CN H CN
<tb>524
<tb> 4-CH3 Cl H CN
<tb>525
<tb> 4-OCH3 CN H CN
<tb>526
<tb> 4-OCH CN H Cl
<tb>527
<tb> 4-OH CN H CN
<tb>528
<tb> 4-OH Cl H CN
<tb>529
<tb> (H)5 SCH3 H Cl
<tb>530
<tb> (H)5 SO2 CH3
<tb> H Cl
<tb>531
<tb> (H)5 SCH3 H Br
<tb>532
<tb> (H)5 SO2 CH3
<tb> H Br
<tb>533
<tb> (H)5 SCH3 H F
<tb>534
<tb> (H)5 SO2 CH3
<tb> H F
<tb>535
<tb> (H)5 CN Cl Cl
<tb>536
<tb> 3-SCH2 CO2 CH3
<tb> Cl H Cl
<tb>537
<tb> (H)5 OCF3 H Cl
<tb>538
<tb> 4-CH3 OCF3 H Cl
<tb>539
<tb> 4-CH3 OCOCH3
<tb> H Cl m.p.
<tb> 110-112 DEG
<tb>540
<tb> 4-OH, 3CH3 Cl H Cl
<tb>541
<tb> (H)5 Cl F Cl
<tb>542
<tb> (H)5 Br F Br
<tb>543
<tb> 3-CH3 Cl H Cl m.p. 76-79 DEG
<tb>544
<tb> 3-SCH3 Cl H Cl m.p.

<tb> 103-105 DEG
<tb>545
<tb> 3-CCl3 Cl H Cl
<tb>546
<tb> 4-CCl3 Cl H Cl
<tb>547
<tb> 4-OH, 3-CH3 Br H Cl m.p.
<tb> 140-145 DEG
<tb>548
<tb> 4-SCH2 COCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>549
<tb> 3-SCOCHCH2 Cl H Cl
<tb>550
<tb> 4-SCOCHCHCH3
<tb> Cl H Cl
<tb>551
<tb> 3-SCOCH2 C CH
<tb> Br H Br
<tb>552
<tb> 4-SOCH2 CHCH2
<tb> Cl H Cl
<tb>553
<tb> 3-SOCH2 CHCH2
<tb> Cl H Cl
<tb>554
<tb> 4-SOCH2 CCH F H Cl
<tb>555
<tb> 3-SOCH2 CCH Cl H Cl
<tb>556
<tb> 3-SO2 CH2 CHCH2
<tb> Br H Br
<tb>557
<tb> 4-SO2 CH2 CHCH2
<tb> Cl H Cl
<tb>558
<tb> 3-SO2 CH2 CCH
<tb> Cl H Cl
<tb>559
<tb> 4-SO2 CH2 CCH
<tb> Cl H Cl
<tb>560
<tb> 4-OCOC6 H13n
<tb> Cl H Cl
<tb>561
<tb> 3-OCOC5 H11 i
<tb> Cl H Cl
<tb>562
<tb> 4-OCONHCH3 Cl H Cl m.p.
<tb> 205-209 DEG
<tb>563

<tb> 3-OCONHCH₃ Cl H Cl m.p.
 <tb> 134-137 DEG
 <tb>564
 <tb> 4-OCON(CH₃)₂
 <tb> Cl H Cl m.p.
 <tb> 191-193 DEG
 <tb>565
 <tb> 4-OCONHC₄ H₉
 <tb> Cl H Cl
 <tb>566
 <tb> 3-OCONHC₃ H₇ i
 <tb> Cl H Cl
 <tb>567
 <tb> 4-OCOCHCH₂ Cl H Cl
 <tb>568
 <tb> 3-OCOCHCHCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>569
 <tb> 4-OCOCH₂ OCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>570
 <tb> 3-OCON(CH₃)₂
 <tb> Cl H Cl
 <tb>571
 <tb> 4-NHCONHC₄ H₉ n
 <tb> Cl H Cl
 <tb>572
 <tb> 4-SH Cl H Cl
 <tb>573
 <tb> 3-OC₂ H₄ OH
 <tb> Cl H Cl
 <tb>574
 <tb> 3-NHC₂ H₄ COOCH₃
 <tb> Cl H Cl
 <tb>575
 <tb> 3-Br, 4-OH Cl H Cl
 <tb>576
 <tb> 3-NHCONHCH₃ Cl H Cl m.p.
 <tb> 234-238 DEG
 <tb>577
 <tb> 4-OCH₃ OH H OH m.p. 318 DEG
 <tb>
 <tb> Z

FORMULATION EXAMPLES

The compounds of formula I will normally not be used by themselves in agriculture. They are used in the form of ready-for-use formulations which can be applied either direct or diluted with water.

EXAMPLE 8

Dusts: The following substances are used to formulate (a) a 5% and (b) a 2% dust:

<tb>
 <tb>(a) 5 parts of 2-p-tolyl-4,6-bis-isopropoxy-pyrimidine
 <tb> or of a mixture thereof with 2-chloro-2',6'-
 <tb> diethyl-N--(butoxymethyl)-acetanilide
 <tb> 95 parts of talcum;
 <tb>(b) 2 parts of the above active ingredient or a mixture
 <tb> 1 part of highly dispersed silicic acid
 <tb> 97 parts of talc;
 <tb>

The active ingredients are mixed with the carriers and ground and in this form can be processed to dusts for application.

Example 9

Granulate: The following substances are used to formulate a 5% granulate:

<tb>
 <tb>5 parts of 2-p-tolyl-4,6-isopropoxy-5-bromopyrimidine
 <tb> or of a mixture thereof with 2-chloro-2',6'-diethyl-
 <tb> N--(methoxymethyl)-acetanilide
 <tb>0.25 part of epoxidised vegetable oil
 <tb>0.25 part of cetyl polyglycol ether
 <tb>3.25 parts of polyethylene glycol
 <tb>91 parts of kaolin (particle size 0.3-0.8 mm).
 <tb>

The active ingredient or mixture is mixed with the vegetable oil and the mixture is dissolved in 6 parts of acetone. Then polyethylene glycol and cetyl polyglycol ether are added. The resultant solution is sprayed on kaolin and the acetone is evaporated in vacuo. A microgranular formulation of this kind can be conveniently incorporated in seed furrows.

Example 10

Wettable powders: The following constituents are used to formulate (a) a 70%, (b) a 40%, (c) and (d) a 25% and (e) a 10% wettable powder:

<tb>
 <tb>(a) 70 parts of 2-p-tolyl-4,6-bis-(methoxyethyl)-5-chloro-
 <tb> pyrimidine or a mixture thereof with 2-chloro-
 <tb> 2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)-acetanilide
 <tb> 5 parts of sodium dibutyl-naphthylsulfonate
 <tb> 3 parts of naphthalenesulfonic acid/phenolsulfonic
 <tb> acid/formaldehyde condensate (3:2:1)
 <tb> 10 parts of kaolin
 <tb> 12 parts of Champagne chalk
 <tb>(b) 40 parts of active ingredient or mixture as above,
 <tb> 5 parts of sodium lignosulfonate
 <tb> 1 part of sodium dibutyl-naphthalenesulfonate
 <tb> 54 parts of silicic acid
 <tb>(c) 25 parts of active ingredient or mixture as above
 <tb> 4.5 parts of calcium lignosulfonate

<tb> 1.9 parts of Champagne chalk/hydroxyethyl
 <tb> cellulose mixture (1:1)
 <tb> 1.5 parts of sodium dibutyl naphthalenesulfonate
 <tb> 19.5 parts of silicic acid
 <tb> 19.5 parts of Champagne chalk
 <tb> 28.1 parts of kaolin
 <tb>(d) 25 parts of active ingredient or mixture as above
 <tb> 2.5 parts of isooctylphenoxy polyethylene ethanol
 <tb> 1.7 parts of a Champagne chalk/hydroxyethyl
 <tb> cellulose mixture (1:1)
 <tb> 8.3 parts of sodium aluminium silicate
 <tb> 16.5 parts of kieselguhr
 <tb> 46 parts of kaolin
 <tb>(e) 10 parts of active ingredient or mixture as above
 <tb> 3 parts of a mixture of the sodium salts of
 <tb> saturated fatty alcohol sulfates
 <tb> 5 parts of naphthalenesulfonic acid/formaldehyde
 <tb> condensate
 <tb> 82 parts of kaolin.
 <tb> _____

The active ingredients are intimately mixed in suitable mixers with the additives and ground in appropriate mills and rollers. Wettable powders of excellent wettability and suspension power are obtained. These wettable powders can be diluted with water to give suspensions of the desired concentration and can be used in particular for leaf application (to inhibit growth or for fungicidal application).

Example 11

Emulsifiable concentrate: The following substances are used to formulate a 25% emulsifiable concentrate:

<tb> _____
 <tb> 25 parts of 2-phenyl-4-chloro-6-methylpyrimidine or
 <tb> of a mixture thereof with 2-chloro-6'-ethyl-N--
 <tb> (2"-methoxy-1"-methylethyl)-acet-o-toluidide
 <tb> 2.5 parts of epoxidised vegetable oil
 <tb> 10 parts of an alkylarylsulfonate/fatty alcohol
 <tb> polyglycol ether mixture
 <tb> 5 parts of dimethyl formamide
 <tb> 57.5 parts of xylene.
 <tb> _____

Example 12

Paste The following substances are used to formulate a 45% paste:

<tb> _____
 <tb>(a) 45 parts of 2-phenyl-4-chloro-6-hydroxypyrimidine or
 <tb> of a mixture thereof with 2-chloro-2',6'-diethyl-
 <tb> N--(methoxymethyl)-acetanilide
 <tb> 5 parts of sodium aluminium silicate,
 <tb> 14 parts of cetyl polyglycol ether with 8 moles of

<tb> ethylene oxide,
 <tb> 3 parts of oleyl polyglycol ether with 5 moles of
 <tb> ethylene oxide,
 <tb> 2 parts of spindle oil,
 <tb> 10 parts of polyethylene glycol,
 <tb> 23 parts of water.
 <tb>(b) 45 parts of the above active ingredient or mixture
 <tb> 5 parts of ethylene glycol,
 <tb> 3 parts of octylphenoxy polyethylene glycol con-
 <tb> taining 9-10 moles of ethylene oxide per mole of
 <tb> octylphenol,
 <tb> 3 parts of a mixture of aromatic sulfonesulfonic
 <tb> acids, condensed with formaldehyde as ammonium
 <tb> salt,
 <tb> 1 part of silicone oil in form of a 75% emulsion,
 <tb> 0.1 part of a mixture of 1-(3-chloroallyl)-3,5,7-
 <tb> triazo-azonium-adamantane chloride with sodium
 <tb> carbonate (chloride value at least 11.5%),
 <tb> 0.2 part of a biopolymeric thickener containing a
 <tb> maximum of 100 bacilli per gram,
 <tb> 42.7 parts of water.
 <tb> _____

The active ingredient is intimately mixed with the adjuvants in appropriate devices and ground. By diluting the resultant paste with water, it is possible to prepare suspensions of the desired concentration.

BIOLOGICAL EXAMPLES

The ability of the compounds of formula I to protect cultivated plants from the phytotoxic effects of potent herbicides can be seen from the following Examples. In the test procedures, the compounds of formula I are designated as antidotes. The protective action is indicated in percent. 0% denotes the action of the herbicide when applied by itself; 100% denotes the desired normal growth of the cultivated plant. A protective action of at least 10% is significant.

Example 13

Tests with antidote and herbicide in transplanted rice. Method of application: tank mixture

Rice plants are reared in soil to the 1 1/2- to 2-leaf stage. The plants are then transplanted in bunches (always 3 plants together) in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide and the antidote as test substance are applied together direct to the water as tank mixture. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are reported below.

<tb> _____
 <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)-acet-
 <tb>anilide "Pretilachlor".
 <tb> Rate of Herbicide
 <tb>Antidote
 <tb> application

| <tb> rate of Protective action |
|---|
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha application in kg/ha |
| <tb> in % |
| <tb> |
| <tb>1 1 1 50 |
| <tb>2 0.75 0.75 25 |
| <tb>49 0.75 0.75 12.5 |
| <tb>50 1 1 12.5 |
| <tb>53 1.5 1.5 25 |
| <tb>59 1 1 25 |
| <tb>84 1 1 25 |
| <tb>99 1 1 25 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(butoxymethyl)acet- |
| <tb>anilide "Butachlor" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha application in kg/ha |
| <tb> in % |
| <tb> |
| <tb>2 1.5 1.5 12.5 |
| <tb>49 1.5 1.5 12.5 |
| <tb>50 1.5 1.5 25 |
| <tb>53 1.5 1.5 12.5 |
| <tb>54 1.5 1.5 12.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(methoxymethyl)acetanilide |
| <tb>"Alachlor" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 0.125 0.125 12 |
| <tb>2 0.125 0.125 25 |
| <tb>49 0.125 0.126 25 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(ethoxymethyl)cet-o-toluidide |
| <tb>"Acetochlor" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |

| |
|---|
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>2 0.125 0.125 12.5 |
| <tb>49 0.125 0.125 12.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2,6-dinitro-N,N--dipropyl-4-trifluoromethylaniline |
| <tb>"Trifluralin" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>2 2 2 12.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: S--4-chlorobenzyl-diethylthiocarbamate |
| <tb>"Thiobencarb" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 8 8 50 |
| <tb>1 4 4 25 |
| <tb>1 2 2 12,5 |
| <tb> |

Rice is likewise protected from the phytotoxic effects of S-benzyl-N,N-diethylthiocarbamate.

Example 14

Test with antidote and herbicide in transplanted rice. Method of application: root treatment

Rice plants of the Yamabiko variety are reared in soil to the 11/2- to 2-leaf stage and then washed. The roots only of the plants in bunches (always 3 plants together) are then immersed for 15 to 60 minutes in a dish containing a solution of the compound to be tested as antidote in a concentration of 1000 ppm. The plants are then transplanted in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide is applied direct to the water. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with the herbicide alone (no

protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are as follows:

| |
|---|
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 1000 ppm 0.75 87.5 |
| <tb>2 1000 ppm 1 50 |
| <tb> |

Example 15

Test with antidote and herbicide in transplanted rice. Application of the antidote to the plant using an aqueous solution (drench method).

Rice plants of the Yamabiko variety are reared in seed dishes to the 1 1/2 to 2-leaf stage. 1 to 2 days before transplantation, each seed dish with the rice plants is immersed in a larger dish containing a solution of the compound to be tested as antidote in a concentration of 1000 ppm. The plants are then transplanted in bunches (always 3 plants together) in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide is applied direct to the water. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with the herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| |
|---|
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>2 1000 ppm 1 37.5 |
| <tb> |

Example 16

Test with antidote and herbicide in transplanted rice. Preemergence application of the antidote.

The compound to be tested as antidote is sprayed in the form of a dilute solution to the most surface of soil in seed dishes. Rice seeds are then sown in the dishes and reared to to the 1 1/2- to 2-leaf stage. The

plants are then transplanted in bunches (always 3 plants together) in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide is applied direct to the water. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with the herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| | |
|---|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propyloxyethyl)- | |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" | |
| <tb> Rate of Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % | |
| <tb> | |
| <tb>2 4 1.5 25 | |
| <tb> | |

Example 17

Test with antidote and herbicide in transplanted rice. Pre-plant incorporation method.

The compound to be tested as antidote is incorporated in the soil in seed dishes in a concentration of 100 ppm. Two days later the rice plants are reared in the treated seed dishes to the 1 1/2- to 2-leaf stage. The plants are then transplanted in bunches (always 3 plants together) in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide is applied direct to the water. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with the herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are as follows:

| | |
|---|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- | |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" | |
| <tb> Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> Rate of rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> application | |
| <tb> in kg/ha in % | |
| <tb> | |
| <tb>2 100 ppm 1 25 | |
| <tb>2 100 ppm 0.75 25 | |
| <tb> | |

Example 18

Test with antidote and herbicide in transplanted rice. Postemergence application of the antidote (over the top application).

Rice plants of the Yamabiko variety are reared in soil to the 1 1/2- to 2-leaf stage. The compound to be tested as antidote is then sprayed in the form of a dilute solution over the rice plants. Two days later the plants are then transplanted in bunches (always 3 plants together) in sandy loam in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm. The surface of the soil is then covered with water to a height of 1.5 to 2 cm. Two to three days after transplantation, the herbicide is applied direct to the water. The protective action of the antidote is evaluated in percent 24 days after transplantation. The plants treated with the herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| | |
|---|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- | |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" | |
| <tb> Rate of Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % | |
| <tb> | |
| <tb>2 4 1.5 12 | |
| <tb> | |

The 2-phenylpyrimidines of this invention employed in the test methods described in Examples 13 to 18 also exerted a certain protective action on the transplanted rice when the following herbicides were used instead of those indicated above: S-2-methylpiperidino-carbonylmethyl-O,O-dipropylphosphorodithioate ("Piperophos"), S-ethyl-N,N-hexamethylenethiocarbamate ("Molinate"), S-4-chlorobenzyl-diethyl-thiocarbamate ("Thiobencarb"), S-4-benzyl-diethyl-thiocarbamate, 5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-one ("Oxadiazon") or N-(3,4-dichlorophenyl-propionamide ("Propanil").

Example 19

Test with antidote and herbicide with rice sown in water. (The rice seeds are soaked and sown direct in very wet, marshy or flooded soil. Application of the antidote as tank mixture).

Rice seeds are soaked for 48 hours in water. Plastic containers measuring 25 cm.times.17 cm.times.12 cm are filled with soil into which the soaked seeds are sown. The compound to be tested as antidote and the herbicide are then sprayed together as tank mixture onto the surface of the soil. The water level is raised gradually in accordance with the growth of the rice plants. The protective action of the antidote is evaluated in percent 21 days later. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are reported in the following table.

| | |
|---|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- | |
| <tb>acetanilide "Pretilachlor" | |
| <tb> Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> Rate of application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective | |

| compound | in kg/ha | in kg/ha | action in % |
|---|----------|----------|-------------|
| 1 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 2 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 49 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 50 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 53 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 54 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 57 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 59 | 0.25 | 0.25 | 75 |
| 64 | 0.25 | 0.25 | 12.5 |
| 67 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 84 | 0.25 | 0.25 | 75 |
| 89 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 99 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 129 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 130 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 132 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 134 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 135 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 158 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 197 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 198 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 200 | 0.25 | 0.25 | 50 |
| 209 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 223 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 248 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 347 | 0.25 | 0.25 | 62.5 |
| 381 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 394 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 461 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| 468 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| 491 | 0.25 | 0.25 | 75 |
| Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(butoxymethyl)-acetanilide "Butachlor" | | | |
| Herbicide | | | |
| Antidote | | | |
| Rate of application | | | |
| rate of application | | | |
| Protective | | | |
| compound | in kg/ha | in kg/ha | action in % |
| 1 | 0.5 | 0.15 | 37.5 |
| 2 | 0.75 | 0.75 | 50 |
| 49 | 0.75 | 0.75 | 50 |
| 50 | 0.75 | 0.75 | 37.5 |
| 53 | 0.75 | 0.75 | 62.5 |

<tb>54 0.75 0.75 62.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(methoxymethyl)-

<tb>acetanilide "Alachlor"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb> 1 0.03 0.03 25

<tb> 2 0.03 0.03 12.5

<tb>49 0.03 0.03 37.5

<tb>50 0.03 0.03 37.5

<tb>53 0.03 0.03 25

<tb>54 0.03 0.03 37.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)-

<tb>acet-o-toluidide, "Metolachlor"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb> 1 0.03 0.03 25

<tb> 2 0.03 0.03 12.5

<tb>49 0.03 0.03 25

<tb>50 0.03 0.03 12.5

<tb>53 0.03 0.03 25

<tb>54 0.03 0.03 12.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: S--ethyl-diisopropylthiocarbamate, "EPTC"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb>1 1 1 25

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: S--2-methylpiperidino--carbonylmethyl-O,O--dipropyl-

<tb>phosphothioate, "Piperophos"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb>1 0.5 0.5 37.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: 5-ethyl-N,N--hexamethylene-thiocarbamate

<tb>"Molinate"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb>1 2 2 25

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: S--4-chlorobenzyl-diethylthiocarbamate

<tb>"Thiobencarb"

<tb> Herbicide

<tb>Antidote

<tb> Rate of application

<tb> rate of application

<tb> Protective

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha action in %

<tb>

<tb>1 4 4 37.5

<tb>

The antidote, compound 1, as well as other 2-phenylpyrimidines of this invention, were also able to protect rice from the phytotoxic effects of S-4-benzyl-diethylthiocarbamate and 5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxdiazol -2-one ("Oxidiazon").

Example 20

Test with antidote and herbicide with rice sown in water. Application of the antidote while soaking the rice seeds.

Rice seeds are soaked for 48 hours in solutions of the test antidote at a concentration of 100 ppm. The seeds are then allowed to dry for about 2 hours until they are no longer tacky. Plastic containers measuring 25 cm.times.17 cm.times.12 cm are filled with sandy loam to 2 cm below the edge. The

soaked seeds are sown on the surface of the soil in the containers and then very lightly covered. The soil is kept in a moist (non-marshy) state. Then a dilute solution of the herbicide is sprayed onto the surface of the soil. The water level is raised gradually in accordance with the growth of the plants. Evaluation of the protective action in percent is made 21 days later. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are reported in the following table.

| | | | |
|------|---|---------|-----------|
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- | | |
| <tb> | acetanilide "Pretilachlor". | | |
| <tb> | Herbicide | | |
| <tb> | Antidote rate of application | | |
| <tb> | Protective | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | Rate of application | | |
| <tb> | in kg/ha action in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | 1 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 2 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 49 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 50 | 100 ppm | 0.25 87.5 |
| <tb> | 53 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 54 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 57 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 59 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 64 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 67 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 84 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 89 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 99 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 128 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 130 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 132 | 100 ppm | 0.25 37.5 |
| <tb> | 134 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 135 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 158 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 197 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 198 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 200 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 209 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 223 | 100 ppm | 0.25 25 |
| <tb> | 248 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 347 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 381 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 394 | 100 ppm | 0.25 50 |
| <tb> | 461 | 100 ppm | 0.25 62.5 |
| <tb> | 468 | 100 ppm | 0.25 75 |
| <tb> | 491 | 100 ppm | 0.25 37.5 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(butoxymethyl)- | | |
| <tb> | acetanilide "Butachlor" | | |

<tb> Herbicide
 <tb>Antidote rate of application
 <tb> Protective
 <tb>compound
 <tb> Rate of application
 <tb> in kg/ha action in %

<tb>
 <tb> 1 100 ppm 0.5 50
 <tb> 2 100 ppm 0.5 50
 <tb>49 100 ppm 0.5 37.5
 <tb>50 100 ppm 0.5 50
 <tb>53 100 ppm 0.5 50
 <tb>54 100 ppm 0.5 50

<tb>
 <tb>
 <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(methoxyethyl)-
 <tb>acetanilide "Alachlor"

<tb> Herbicide
 <tb>Antidote rate of application
 <tb> Protective
 <tb>compound
 <tb> Rate of application
 <tb> in kg/ha action in %

<tb>
 <tb> 1 100 ppm 0.03 50
 <tb> 2 100 ppm 0.03 62.5
 <tb>49 100 ppm 0.03 50
 <tb>50 100 ppm 0.03 62.5
 <tb>53 100 ppm 0.03 62.5
 <tb>54 100 ppm 0.03 50

<tb>
 <tb>
 <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)-
 <tb>acet-o-toluidide, "Metolachlor"

<tb> Herbicide
 <tb>Antidote rate of application
 <tb> Protective
 <tb>compound
 <tb> Rate of application
 <tb> in kg/ha action in %

<tb>
 <tb> 2 100 ppm 0.03 12.5
 <tb>49 100 ppm 0.03 12.5
 <tb>

<tb>
 <tb>Herbicide: S--ethyl-diisopylthiocarbamate, "EPTC"
 <tb> Herbicide
 <tb>Antidote
 <tb> Rate of rate of application
 <tb> Protective action
 <tb>compound

| |
|--|
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 100 ppm 0.5 12.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: S--2-methylpiperidino-carbonylmethyl-O, |
| <tb>O--dipropylphosphorodithioate, "Piperophos" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 1000 ppm 6.5 37.5 |
| <tb>1 100 ppm 6.5 37.5 |
| <tb>1 10 ppm 6.5 25 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: S--ethyl-N,N--hexamethylenethiocarbamate |
| <tb>"Molinate" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 1000 ppm 8 62.5 |
| <tb>1 100 ppm 8 62.5 |
| <tb>1 10 ppm 8 62.5 |
| <tb>1 1000 ppm 2 37.5 |
| <tb>1 100 ppm 2 37.5 |
| <tb>1 10 ppm 2 37.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: S--chlorobenzyl-diethiocarbamate "Thiocarb" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> application |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 1000 ppm 8 37.5 |
| <tb>1 100 ppm 8 37.5 |
| <tb>1 1000 ppm 4 50 |

<tb>1 100 ppm 4 50
 <tb>1 10 ppm 4 37.5
 <tb>1 1000 ppm 2 37.5
 <tb>1 100 ppm 2 25
 <tb>1 10 ppm 2 25
 <tb>_____

Rice was also protected from the phytotoxic effects of S-benzyl-diethylthiocarbamate and 5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxdiazol-2-one ("Oxdiazon").

Example 21

Test with antidote and herbicide with rice sown in water. Application of antidote and herbicide in nutrient solution.

Seeds which would normally be damaged in the test concentrations of the herbicide employed are sown in granular zonolith (expanded vermiculite) in plastic flower pots (diameter 6 cm at the top) which are perforated at the bottom. Each pot is then placed in a second transparent plastic flower pot (diameter 7 cm at the top) which contains about 50 ml of the nutrient solution prepared with herbicide and antidote. This nutrient solution then rises by capillary action in the filling material of the smaller pot and moistens the seed and the germinating plant. The loss in fluid is daily replenished to 50 ml with a Hewitt nutrient solution. Evaluation of the protective action in percent is made 3 weeks after the start of the test. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are as follows:

<tb>_____
 <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propyloxyethyl)-
 <tb>acetanilide, "Pretilachlor"
 <tb>Antidote
 <tb>Rate of Herbicide Protective action
 <tb>compound
 <tb>application
 <tb>rate of application
 <tb>in %
 <tb>_____
 <tb>1 10 ppm 4 ppm 75
 <tb>_____

Example 22

Test with antidote and herbicide with rice sown dry (20 days after sowing, when the rice plants have attained the 3-leaf stage, the soil is flooded). Application of antidote and herbicide as tank mixture.

Rice seeds of the IR-36 variety are sown in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm, covered and gently pressed firm. The test antidote and the herbicide are then sprayed together as tank mixture onto the soil. About 20 days after sowing, when the rice plants are attained the 3-leaf stage, the surface of the soil is covered with water to a height of 4 cm. The protective action of the antidote is evaluated in percent 30 days after transplantation. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are reported in the following table.

<tb>_____
 <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propyloxyethyl)-

<tb>acetanilide, "Pretilachlor"

<tb> Rate of Herbicide

<tb>Antidote

<tb> application

<tb> rate of application

<tb> Protective action

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha in %

<tb>

<tb> 1 2 2 62.5

<tb> 2 2 2 50

<tb>49 2 2 50

<tb>50 2 2 50

<tb>53 2 2 62.5

<tb>54 2 2 50

<tb>59 2 2 50

<tb>84 3 3 62.5

<tb>99 2 2 27.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(butoxymethyl)-

<tb>acetanilide, "Butachlor"

<tb> Rate of Herbicide

<tb>Antidote

<tb> application

<tb> rate of application

<tb> Protective action

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha in %

<tb>

<tb> 1 3 3 25

<tb> 2 3 3 25

<tb>49 3 3 37.5

<tb>50 3 3 37.5

<tb>53 3 3 25

<tb>54 3 3 37.5

<tb>

<tb>

<tb>Herbicide: 2-chloro-2,6-diethyl-N--(methoxymethyl)-acetanilide

<tb>"Alachlor"

<tb> Rate of Herbicide

<tb>Antidote

<tb> application

<tb> rate of application

<tb> Protective action

<tb>compound

<tb> in kg/ha in kg/ha in %

<tb>

<tb> 1 0.25 0.25 37.5

<tb> 2 0.5 0.5 25

<tb>49 0.5 0.5 12.5

| | | | |
|--------|--|------|-----------|
| <tb>50 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| <tb>53 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| <tb>54 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-6-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)- | | |
| <tb> | acet-o-toluidide, "Metolachlor" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |
| <tb> | Protective action | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | in kg/ha in kg/ha in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | 1 | 3 | 0.75 37.5 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-6-ethyl-N--(ethoxymethyl)-acet-o-toluidide | | |
| <tb> | "Acetochlor" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |
| <tb> | Protective action | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | in kg/ha in kg/ha in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | 1 | 0.25 | 0.25 25 |
| <tb> | 2 | 0.25 | 0.25 12.5 |
| <tb> | 49 | 0.25 | 0.25 12.5 |
| <tb> | 50 | 0.25 | 0.25 12.5 |
| <tb> | 53 | 0.25 | 0.25 12.5 |
| <tb> | 54 | 0.25 | 0.25 12.5 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2,6-dinitro-N,N--dipropyl-4-trifluoromethylaniline | | |
| <tb> | "Trifluralin" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |
| <tb> | Protective action | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | in kg/ha in kg/ha in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | 1 | 1 | 1 37.5 |
| <tb> | 2 | 1 | 1 25 |
| <tb> | 50 | 1 | 1 12.5 |
| <tb> | 53 | 1 | 1 25 |
| <tb> | 54 | 1 | 1 37.5 |

| |
|---|
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2,6-dichlorobenzonitrile, "Dichlobenil" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb> 1 0.5 0.5 12.5 |
| <tb> 2 0.5 0.5 12.5 |
| <tb>49 0.5 0.5 25 |
| <tb>50 0.5 0.5 25 |
| <tb>53 0.5 0.5 25 |
| <tb>54 0.5 0.5 25 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: S--2,3,3-trichloroally-diisopylthiocarbamate |
| <tb>"Tri-allate" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb> 1 4 4 12.5 |
| <tb> 2 4 4 25 |
| <tb>49 4 4 12.5 |
| <tb>50 4 4 25 |
| <tb>53 4 4 25 |
| <tb>54 4 4 25 |
| <tb> |

Example 23

Test with antidote and herbicide in rice sown dry. Application of the antidote as seed dressing.

Rice seeds are mixed with the test antidote in a glass container. Seeds and test compound are well mixed by shaking and rotating. Containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm are then filled with sandy loam and the dressed seeds are sown therein. The seeds are covered and a dilute solution of the herbicide is then sprayed onto the surface of the soil. About 20 days after sowing, when the rice plants have attained the 3-leaf stage, the surface of the soil is covered with water to a height of 4 cm. The protective action of the antidote is evaluated in percent 30 days after application of the herbicide. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are as follows:

| |
|---|
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propyloxyethyl)- |

| |
|--|
| <tb>acetanilide, "Pretilachlor" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective |
| <tb>compound |
| <tb> in g per kg of seeds |
| <tb> in kg/ha action in % |
| <tb> |
| <tb>1 2 g 3 37.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)- |
| <tb>acet-o-toluidide, "Metolachlor" |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> Rate of application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective |
| <tb>compound |
| <tb> in g per kg of seeds |
| <tb> in kg/ha action in % |
| <tb> |
| <tb>1 1 g 0.5 62.5 |
| <tb> |

Example 24

Test with antidote and herbicide in dry rice (the rice is sown dry and watered by natural rainfall).
Application of antidote and herbicide as tank mixture.

Rice seeds are sown in containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm, covered, and gently pressed firm. A dilute solution of the test antidote together with the herbicide is then sprayed as tank mixture onto the soil. Evaluation of the protective action of the antidote is made in percent 24 days after sowing. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are reported in the following table.

| |
|---|
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- |
| <tb>acetanilide, "Pretilachlor" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 2 2 62.5 |
| <tb>2 2 2 50 |

| | | | |
|--------|--|------|------|
| <tb>49 | 2 | 2 | 50 |
| <tb>50 | 2 | 2 | 50 |
| <tb>53 | 2 | 2 | 62.5 |
| <tb>54 | 2 | 2 | 50 |
| <tb>59 | 2 | 2 | 50 |
| <tb>84 | 2 | 2 | 62.5 |
| <tb>99 | 2 | 2 | 37.5 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(butoxymethyl)- | | |
| <tb> | acetanilide, "Butolachlor" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |
| <tb> | Protective action | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | in kg/ha in kg/ha in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb>1 | 3 | 3 | 25 |
| <tb>2 | 3 | 3 | 25 |
| <tb>49 | 3 | 3 | 37.5 |
| <tb>50 | 3 | 3 | 37.5 |
| <tb>53 | 3 | 3 | 25 |
| <tb>54 | 3 | 3 | 37.5 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-2',6'-diethyl-N--(methoxymethyl)- | | |
| <tb> | acetanilide, "Alachlor" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |
| <tb> | Protective action | | |
| <tb> | compound | | |
| <tb> | in kg/ha in kg/ha in % | | |
| <tb> | | | |
| <tb>1 | 0.25 | 0.25 | 37.5 |
| <tb>2 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| <tb>49 | 0.5 | 0.5 | 12.5 |
| <tb>50 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| <tb>53 | 0.25 | 0.25 | 25 |
| <tb>54 | 0.5 | 0.5 | 25 |
| <tb> | | | |
| <tb> | | | |
| <tb> | Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)- | | |
| <tb> | acet-o-toluidide, "Metolachlor" | | |
| <tb> | Rate of Herbicide | | |
| <tb> | Antidote | | |
| <tb> | application | | |
| <tb> | rate of application | | |

| |
|---|
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 3 0.75 37.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(ethoxymethyl)-acet-o-toluidide |
| <tb>"Acetochlor" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 0.25 0.25 25 |
| <tb>2 0.25 0.25 12.5 |
| <tb>49 0.25 0.25 12.5 |
| <tb>50 0.25 0.25 12.5 |
| <tb>53 0.25 0.25 12.5 |
| <tb>54 0.25 0.25 12.5 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2,6-dinitro-N,N--dipropyl-4-trifluoromethylaniline |
| <tb>"Trifluralin" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 1 1 37.5 |
| <tb>2 1 1 25 |
| <tb>50 1 1 12.5 |
| <tb>53 1 1 37.5 |
| <tb>54 1 1 25 |
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2,6-dichlorobenzonitrile, "Dichlobenil" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |

| |
|---|
| <tb> 1 0.5 0.5 12.5 |
| <tb> 2 0.5 0.5 12.5 |
| <tb>49 0.5 0.5 25 |
| <tb>50 0.5 0.5 25 |
| <tb>53 0.5 0.5 25 |
| <tb>54 0.5 0.5 25 |
| <tb> _____ |
| <tb> _____ |
| <tb>Herbicide: S--2,3-dichloroally-diisopropylthiocarbamate |
| <tb>"Di-allate" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> _____ |
| <tb> 1 4 4 12.5 |
| <tb> 2 4 4 25 |
| <tb>49 4 4 12.5 |
| <tb>50 4 4 25 |
| <tb>53 4 4 25 |
| <tb>54 4 4 25 |
| <tb> _____ |

Example 25

Test with antidote and herbicide in dry rice. Application of the antidote as seed dressing.

Rice seeds of the IR-36 variety are mixed with the test antidote in a glass container. Seeds and test compound are well mixed by shaking and rotating. Containers measuring 47 cm.times.29 cm.times.24 cm are then filled with sandy loam and the dressed seeds are sown therein. The seeds are covered and the herbicide is then sprayed onto the surface of the soil. The protective action of the antidote is evaluated in percent 18 days after sowing. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The results are as follows:

| |
|--|
| <tb> _____ |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)- |
| <tb>acet-o-toluidide, "Metolachlor" |
| <tb> Rate of |
| <tb> application |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> in g per rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> kg of seeds |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> _____ |
| <tb>1 1 g 0.5 62.5 |

| |
|---|
| <tb> |
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2,6-diethyl-N--(2"-propoxyethyl)- |
| <tb>acetanilide, "Pretilachlor" |
| <tb> Rate of |
| <tb> application |
| <tb> Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> in g per rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> kg of seeds |
| <tb> in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 2 g 3 37.5 |
| <tb> |

Example 26

Tests with antidote and herbicide in soybeans. Preemergence application of antidote and herbicide as tank mixture.

Flower pots having a diameter of 6 cm at the top are filled with sandy loam and soybean seeds of the "Hark" variety are sown therein. The seeds are covered and a dilute solution of the test antidote together with the herbicide is then sprayed as tank mixture onto the surface of the soil. Evaluation of the protective action in percent is made 21 days after the application of the herbicide. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| |
|---|
| <tb> |
| <tb>Herbicide: 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio- |
| <tb>1,2,4-triazin-S--one, "Metribuzin" |
| <tb> Rate of Herbicide |
| <tb>Antidote |
| <tb> application |
| <tb> rate of application |
| <tb> Protective action |
| <tb>compound |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % |
| <tb> |
| <tb>1 0,5 0,5 25 |
| <tb> |

Example 27

Test with antidote and herbicide in sorghum. Preemergence application of antidote and herbicide as tank mixture.

Flower pots having a diameter of 6 cm at the top are filled with sandy loam and sorghum seeds of the "Funk G 522" variety are sown therein. The seeds are covered and a dilute solution of the test antidote together with the herbicide is then sprayed as tank mixture onto the surface of the soil. Evaluation of the protective action in percent is made 14 days after the application of the herbicide. The plants treated

with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| |
|---|
| Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)-acet-o-toluidide, "Metolachlor" |
| Rate of Herbicide |
| Antidote |
| application |
| rate of application |
| Protective action |
| compound |
| in kg/ha in kg/ha in % |
| 468 1.5 1.5 37.5 |

Example 28

Test with antidote and herbicide in wheat. Preemergence application of antidote and herbicide as tank mixture.

Wheat seeds are sown in a greenhouse in plastic pots which contain 0.5 l of garden soil. The plants are then treated postemergence in the 2-3-leaf stage with the test antidote together with the herbicide as tank mixture. Evaluation of the protective action of the antidote in percent is made 20 days after application. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| |
|--|
| Herbicide: .alpha.-[4-(3',5'-dichloropyridyloxy-2'-)phenoxy]-propionic acid propinyl ester |
| Rate of Herbicide |
| Antidote |
| application |
| rate of application |
| Protective action |
| compound |
| in kg/ha in kg/ha in % |
| 54 0.5 0.5 50 |
| 132 0.5 0.5 25 |
| 197 0.5 0.5 25 |
| 461 0.5 0.5 37.5 |

Example 29

Test with antidote and herbicide in cereals. Preemergence application of antidote and herbicide as tank mixture.

Wheat or barley seeds are sown in a greenhouse in plastic pots having a diameter at the top of 11 cm and containing 0.5 l of garden soil. The seed are covered and a dilute solution of the test antidote together with the herbicide is then sprayed as tank mixture onto the surface of the soil. Evaluation of the

protective action in percent is made 24 days after the application of the herbicide. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| | |
|--|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-6'-ethyl-N--(2"-methoxy-1"-methylethyl)- | |
| <tb>acet-o-toluidide, "Metolachlor" | |
| <tb>Wheat (Farnese variety) | |
| <tb> Rate of Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % | |
| <tb> | |
| <tb>2 1 1 25 | |
| <tb> | |
| <tb> | |
| <tb>Barley | |
| <tb> Rate of Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % | |
| <tb> | |
| <tb>1 1 1 25 | |
| <tb> | |

Example 30

Test with antidote and herbicide in maize. Preemergence application of antidote and herbicide as tank mixture.

Maize seeds of the "LG 5" variety are sown in a greenhouse in plastic pots having a diameter at the top of 11 cm and containing 0.5 l of garden soil. The seeds are covered and a dilute solution of the test antidote together with the herbicide is then sprayed as tank mixture onto the surface of the soil. Evaluation of the protective action in percent is made 18 days after the application of the herbicide. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

| | |
|--|--|
| <tb> | |
| <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-dimethyl-N--(2"-methoxy-1"-methyl- | |
| <tb>ethyl)-acetanilide | |
| <tb> Rate of Herbicide | |
| <tb>Antidote | |
| <tb> application | |
| <tb> rate of application | |
| <tb> Protective action | |
| <tb>compound | |
| <tb> in kg/ha in kg/ha in % | |

<tb>
 <tb>2 2 2 25
 <tb>

Example 31

Test with antidote and herbicide in maize. Application of the antidote as seed dressing.

Maize seeds of the "LG 5" variety are mixed with the test antidote in a glass container. Seeds and compound are well mixed by shaking and rotation. Plastic pots have a diameter of 11 cm at the top are then filled with garden soil and the dressed seeds are sown therein. The seeds are covered and the herbicide is then applied preemergence. Evaluation of the protective action of the antidote in percent is then made 18 days after the application of the herbicide. The plants treated with herbicide alone (no protective action) as well as the completely untreated controls (100% growth) serve as references for the evaluation. The result is as follows:

<tb>
 <tb>Herbicide: 2-chloro-2',6'-dimethyl-N--(methoxyethyl)-
 <tb>acetanilide, "Dimetolachlor"
 <tb> Rate of Herbicide
 <tb>Antidote
 <tb> application
 <tb> rate of application
 <tb> Protective action
 <tb>compound
 <tb> in kg/ha in kg/ha in %
 <tb>
 <tb>2 2 0.5 25
 <tb>

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.